

**Untersuchungen zur Aktivkohlefilterung  
und Analytik von  
Amino – und Nitroaromaten**

Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie  
der Philipps – Universität Marburg  
vorgelegt von

**Claudia Böhme**  
aus Greifswald

Marburg/Lahn 2000

Diese Arbeit entstand von September 1997 bis Mai 2000 am Fachbereich Chemie der Philipps–Universität Marburg und wurde am 20.06.2000 als Dissertation angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

Zweitgutachter: Prof. Dr. Andreas Seubert

Tag der mündlichen Prüfung: 03.07.2000

IN MEMORIAM

**PROF. DR.**  
**GOTTFRIED STORK**

\* 11. AUGUST 1935

† 29. JULI 1998

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1 Einleitung und Aufgabenstellung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Historie der Tri – Halde .....</b>	<b>4</b>
<b>3 Auf der Tri – Halde vorkommende Verbindungen.....</b>	<b>6</b>
3.1 Bedeutung der vorkommenden Verbindungen .....	8
3.2 Analytik der vorkommenden Verbindungen.....	8
3.2.1 Gaschromatographie (GC).....	9
3.2.2 Hochleistungs – Flüssig – Chromatographie (HPLC).....	9
3.2.3 Graphitierter Kohlenstoff als stationäre Phase für die HPLC.....	10
<b>4 Grundlagen der Sorption .....</b>	<b>11</b>
4.1 Sorption aus wässriger Lösung.....	14
4.1.1 Sorptionsisothermen.....	14
4.1.2 Die Langmuir Isotherme.....	16
4.1.3 Die BET – Isotherme .....	18
4.1.4 Die Freundlich Isotherme .....	19
4.1.5 Sorptionskinetik .....	20
4.1.6 Sorption an Aktivkohle.....	21
4.2 Gas – Sorptionsuntersuchungen .....	23
4.2.1 Sorptionsisothermen.....	24
4.2.2 Bestimmung der spezifischen Oberfläche .....	25
4.2.3 Porengrößenverteilung.....	26
<b>5 Experimenteller Teil und Ergebnisse.....</b>	<b>30</b>
5.1 Analytik der untersuchten Verbindungen .....	30
5.1.1 Hochleistungs – Flüssig – Chromatographie .....	30
5.1.2 Gaschromatographie.....	33

5.2 Entwicklung eines Trennprogramms mit einer Hypercarbsäule.....	38
5.2.1 Untersuchte Verbindungen.....	38
5.2.2 Herstellen der Standardlösungen .....	38
5.2.3 Trennung mit Methanol/Puffer – Eluent .....	39
5.2.4 Trennung mit Acetonitril/Puffer – Eluent .....	42
5.3 Untersuchungen zur Aktivkohlefilterung .....	48
5.3.1 Allgemeine Angaben zur Aktivkohle .....	48
5.3.2 Bestimmung der Korngrößen der verschiedenen Aktivkohlen .....	49
5.3.3 Extraktion der Kohle aus der Aktivkohlefilteranlage in Stadtallendorf .....	50
5.3.4 Extraktion der Aktivkohle aus dem Wasserwerk Wehrda .....	57
5.4 Sorptionsuntersuchungen .....	58
5.4.1 Vorversuche.....	58
5.4.2 Gleichgewichtseinstellung bei der Sorption.....	59
5.4.3 Sorptionsisothermen.....	62
5.4.4 Auswertung der Sorptionsisothermen.....	65
5.4.4.1 Auswertung nach Langmuir .....	65
5.4.4.2 Auswertung nach BET .....	68
5.4.4.3 Auswertung nach Freundlich.....	70
5.4.4.4 Vergleich der verschiedenen Auswertungen .....	71
5.4.5 Sorption an Pulver – Aktivkohle .....	72
5.4.6 PH – Wert – Abhängigkeit .....	74
5.4.7 Weitere Matrixeinflüsse .....	75
5.5 Gas – Sorptionsuntersuchungen .....	76
5.5.1 Durchführung.....	76
5.5.2 Bestimmung der spezifischen Oberfläche .....	77
5.5.3 Interpretation der Porenstruktur.....	83
5.6 Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau von Nitroaromaten.....	85
5.6.1 Versuchsaufbau.....	85
5.6.2 Versuche mit frischer Aktivkohle.....	86

5.6.3 Versuche mit belasteter Kohle .....	87
5.6.3.1 Versuch mit Pufferlösung .....	88
5.6.3.2 Versuch mit Glucose und Ammoniumsulfat enthaltener Pufferlösung .....	91
<b>6 Diskussion.....</b>	<b>93</b>
6.1 Analytik .....	93
6.2 Extraktion und Untersuchung der Aktivkohle .....	93
6.3 Sorptionsuntersuchungen aus wässriger Lösung .....	94
6.4 Gas – Sorptionsuntersuchungen .....	95
6.5 Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau von Nitroaromaten .....	96
<b>7 Zusammenfassung.....</b>	<b>97</b>
<b>8 Literatur .....</b>	<b>99</b>
<b>9 Anhang .....</b>	<b>112</b>
9.1 Chemikalien.....	112
9.1.1 Referenzsubstanzen .....	112
9.1.2 Andere Chemikalien.....	113
9.2 Geräte .....	114
9.2.1 HPLC – Anlagen .....	114
9.2.2 GC – Anlagen.....	115
9.2.3 Sonstige Geräte .....	116
9.3 Experimentelles .....	116
9.3.1 Bestimmung des Trockengewichtes der Aktivkohle.....	116
9.3.2 Massenspektren der iodierten Aminotoluole .....	118

## **Abbildungsverzeichnis**

Abb. 2-1: Plan der Tri – Halde in Stadtallendorf mit Abschöpfbrunnen (ASB)	4
Abb. 3-1: Schema zur Isomerenverteilung der nitrierten Toluole nach DE BEULE	6
Abb. 4-1: Grundbegriffe der Sorption	12
Abb. 4.1-1: Klassifizierungssystem für Sorptionsisothermen nach GILES et al. (36) (Einteilung in Hauptgruppen S, L, H, C und Untergruppen 1, 2, 3, 4, mx, mx steht für binäre Gemische)	15
Abb. 4.2-1: Einteilung von Gas – Sorptionsisothermen	24
Abb. 5.1-1: HPLC/DAD – Chromatogramm der Standardmischung der Amino- / Nitrotoluole	31
Abb. 5.1-2: Schema der Iodierung aromatischer Amine am Beispiel von 2-Aminotoluol	34
Abb. 5.1-3: GC/ECD – Chromatogramm einer Mischung aus 33 iodierten Referenzsubstanzen	35
Abb. 5.2-1: Chromatogramme von 4A2NT, 2A4NT und 2,4DNT mit Methanol/Puffer als Laufmittel	40
Abb. 5.2-2: Chromatogramm der Aminobenzoesäuren (Eluent: 50 % CH <sub>3</sub> CN / 50 % Puffer (pH 3))	44
Abb. 5.2-3: Chromatogramm der Aminonitrotoluole	47
Abb. 5.3-1: HPLC – Chromatogramm des Methanol-Extraktes	50
Abb. 5.3-2: HPLC – Chromatogramm des Acetonitril-Extraktes	51
Abb. 5.3-3: HPLC – Chromatogramm des Acetonitril/Ammoniak-Extraktes	51
Abb. 5.3-4: Vergleich der HPLC – Chromatogramme des Standards und des Extraktes der Aktivkohle mit identifizierten Verbindungen (Markierung)	52
Abb. 5.3-5: Kalibrierung für die Bestimmung mit der HPLC	54
Abb. 5.3-6: GC/MS – Chromatogramm des derivatisierten Acetonitril – Extraktes	55
Abb. 5.3-7: GC/ECD – Chromatogramm des derivatisierten Acetonitril – Extraktes	56
Abb. 5.4-1: Zeitlicher Verlauf der Sorption von 4NT und 2,6DNT	60
Abb. 5.4-2: Zeitlicher Verlauf der Sorption von 2,6DAT und 2,4DNBS	61
Abb. 5.4-3: Sorptionsisotherme von 4NT	63
Abb. 5.4-4: Sorptionsisotherme von 2,6DNT	63
Abb. 5.4-5: Sorptionsisotherme von 2,4DNBS	64

---

Abb. 5.4-6: Sorptionsisotherme von 2,6DAT	64
Abb. 5.4-7: Langmuir – Isotherme für 2,4DNBS an Aktivkohle	67
Abb. 5.4-8: BET – Isotherme für 2,4DNBS	68
Abb. 5.4-9: Freundlich – Isotherme für 4NT	70
Abb. 5.5-1: Stickstoff – Sorptionsisothermen der Aktivkohle der Fa. Lurgi	77
Abb. 5.5-2: Stickstoff – Sorptionsisothermen der Aktivkohle der Tri – Halde	78
Abb. 5.5-3: BET – plots für Aktivkohlen der Tri – Halde und der Fa. Lurgi (Ausheizen bei 50°C)	80
Abb. 5.5-4: BET – plots für Aktivkohlen der Tri – Halde und der Fa. Lurgi (Ausheizen bei 200°C)	80
Abb. 5.5-5: Porengrößenverteilung der Aktivkohle der Fa. Lurgi (Wasserwerk Wehrda)	83
Abb. 5.5-6: Porengrößenverteilung der Aktivkohle der Tri – Halde	84
Abb. 5.6-1: Versuchsaufbau zur Untersuchung des mikrobiellen Abbaus	86
Abb. 5.6-2: GC/MS – Chromatogramme der Extrakte der Versuche mit Pufferlösung mit Massenspektren zweier Peaks	90
Abb. 9.3-1: Massenspektren der Iod – Derivate von 2,4DA6NT, 2A4,6DNT, 4A2,6DNT und 2,6DMA	118
Abb. 9.3-2: Massenspektren der Iod – Derivate von 2,4DAT, 2,6DAT, 2AT und 3AT	119
Abb. 9.3-3: Massenspektren der Iod – Derivate von 4AT, 2A4NT, 2A5NT und 2A6NT	120



## **Tabellenverzeichnis**

Tab. 4-1: Merkmale der Physisorption und der Chemisorption	12
Tab. 5.1-1: Messbedingungen für die Trennung und Bestimmung mit der HPLC	30
Tab. 5.1-2: Zuordnung der Peaks des HPLC – Chromatogramms aus Abb. 5.1-1	32
Tab. 5.1-3: Veränderte Messbedingungen für Einzelstofflösungen	33
Tab. 5.1-4: Retentionszeiten bei veränderte Meßbedingungen für Einzelstofflösungen	33
Tab. 5.1-5: Temperaturprogramm für die GC/MS – Messung	35
Tab. 5.1-6: Zuordnung der Peaks (Ausgangssubstanz und Derivat) des Chromatogramms in Abb. 5.1-3	36
Tab. 5.2-1: Messbedingungen für Trennung der Toluole mit Methanol/Puffer	39
Tab. 5.2-2: Retentionszeiten $t_{\text{ret}}$ /min einiger Toluole für die Trennung mit Methanol/Puffer	40
Tab. 5.2-3: Messbedingungen für Trennung der Benzoesäuren mit Methanol/Puffer	41
Tab. 5.2-4: Retentionszeiten und $pK_S$ – Werte der untersuchten Benzoesäuren	41
Tab. 5.2-5: Messbedingungen für Trennung der Benzoesäuren mit Acetonitril/Puffer	42
Tab. 5.2-6: Retentionszeiten $t_{\text{ret}}$ /min einiger Benzoesäuren für die Trennung mit Acetonitril/Puffer	43
Tab. 5.2-7: Retentionszeiten $t_{\text{ret}}$ /min einiger Benzoesäuren für die Trennung mit Acetonitril/Puffer – Gradienten	44
Tab. 5.2-8: Retentionszeiten der Toluole für die Trennung mit Acetonitril/Puffer	46
Tab. 5.3-1: Technische Daten der Aktivkohle der Firma Lurgi	48
Tab. 5.3-2: Korngrößenverteilung der einzelnen Kohlen	49
Tab. 5.3-3: Kenndaten der linearen Regression	54
Tab. 5.3-4: Substanzen, die mithilfe GC/MS identifiziert wurden	55
Tab. 5.4-1: Ergebnisse der ersten Sorptionsversuche	59
Tab. 5.4-2: Versuchsbedingungen für die Bestimmung der Sorptionsrate	60
Tab. 5.4-3: Linearisierte Formen der Langmuir – Isothermen	66
Tab. 5.4-4: Korrelationskoeffizienten der verschiedenen Auswertungen	66
Tab. 5.4-5: Sorptionsparameter nach Langmuir	67
Tab. 5.4-6: Löslichkeiten der untersuchten Sorbate und die daraus berechneten maximalen Konzentrationen in Wasser	68

Tab. 5.4-7: Sorptionsparameter nach BET	69
Tab. 5.4-8: Sorptionskonstanten der Freundlich – Auswertung	70
Tab. 5.4-9: Vergleich der Korrelationskoeffizienten der verschiedenen Auswertungsmethoden	71
Tab. 5.4-10: Vergleich der Sorptionskapazitäten nach BET ( $N_{\max,B}$ ) und Langmuir ( $N_{\max,L}$ )	72
Tab. 5.4-11: Sorptionsparameter für die Sorption an Pulver – bzw. Granulat – Aktivkohle	73
Tab. 5.4-12: Vergleich der Sorptionsparameter bei pH 3,2 und pH 6,7	74
Tab. 5.5-1: Nach der BET – Methode berechnete Werte für die Monolagenkapazität $n_m$ , die spezifische Oberfläche $a_s$ und den C-Wert	81
Tab. 5.6-1: Konzentrationsabnahme in % der Nitroverbindungen (nur Puffer)	88
Tab. 5.6-2: Peakflächen in mV·min der GC/ECD – Chromatogramme für drei Aminoverbindungen (nur Puffer)	89
Tab. 5.6-3: Konzentrationsabnahme in % der Nitroverbindungen (Puffer + Glucose + ( $NH_4$ ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	91
Tab. 5.6-4: Peakflächen in in mV·min der GC/ECD – Chromatogramme für drei Aminoverbindungen (Puffer + Glucose + ( $NH_4$ ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	92
Tab. 9.1-1: Referenzsubstanzen – CAS-Nr., Bezugsquellen und Gefahren	112
Tab. 9.3-1: Trockengewicht der Aktivkohle	117

# **1 Einleitung und Aufgabenstellung**

Für die Trinkwasseraufbereitung und die Reinigung von mit organischen Schadstoffen belastetem Wasser ist Aktivkohle das am häufigsten eingesetzte Sorbens.

Die Herstellung der ersten Aktivkohle gelang 1909 auf der Grundlage eines Patentes von R. v. OSTREJKO (1) und fand ihre Anwendung als Entfärbungsmittel in der Zuckerherstellung. Erst Jahrzehnte später, in den 50er Jahren, kam es zu den ersten ökologisch orientierten Anwendungen, wie Abluft- und Prozesswasserreinigung (2). Der Einsatz von Kohlenstoffsorbentien im Umweltschutz hat sich seitdem stark ausgeweitet. So werden auch Abwässer ehemaliger Sprengstoffproduktionsanlagen routinemäßig mit Aktivkohle gereinigt.

Auf dem Gelände der ehemaligen Sprengstoffproduktionsanlage der Dynamit Aktiengesellschaft (DAG) und der Westfälisch Anhaltischen Sprengstoff Aktiengesellschaft (WASAG) in Stadtallendorf kommt es durch die Abraumhalde, der sogenannten Tri – Halde, zu einer Kontamination des dortigen Sickerwassers. Die Tri – Halde enthält vorwiegend Klärschlamm der 2,4,6TNT-Produktion und kontaminiertes Erdreich, welches nach dem zweiten Weltkrieg bei Aufräumarbeiten dort abgelagert worden war (3).

Zur hydraulischen Sicherung wird seit Mitte der 80er Jahre das anfallende Sickerwasser aus den Abschöpfbrunnen und Drainageschächten über zwei Aktivkohlefilter geleitet. Schon bald nach Inbetriebnahme des Filters zeigte sich, dass die berechnete, theoretische Sorptionskapazität (Standzeit) des Filters für die einzeln bestimmten Nitro- und Aminoaromaten um ein Mehrfaches überschritten wurde, ohne dass im Filterablauf ein Konzentrationsanstieg feststellbar war. Die kupplungsfähigen aromatischen Amine werden mit einem photometrischen Summenparameter bestimmt. Mithilfe dieses Summenparameters wurde festgestellt, dass die Aminoverbindungen relativ schnell durchbrachen.

Die aromatischen Amine bleiben demnach bei der hydraulischen Sicherung durch den Aktivkohlefilter unberücksichtigt. Der Grund dafür liegt offensichtlich in der unzureichenden Analyse mithilfe des photometrischen Summenparameters. Da hierbei ein Gemisch unbekannter Substanzen mit unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten photometrisch erfasst wird, ist eine Quantifizierung der Amine auf diesem Weg nicht möglich.

Aus den oben genannten Gründen war es notwendig, für die aromatischen Amine geeignete Analyseverfahren zu entwickeln. Weiterhin waren Untersuchungen zu den Vorgängen auf der Aktivkohle nötig. Das schloss zum einen Sorptionsuntersuchungen der auf der Kohle zurückgehaltenen Substanzen ein, zum anderen mussten die mikrobiellen Aktivitäten auf der Filterkohle berücksichtigt werden, durch die es zur Bildung von Aminen kommen kann.

An der Einzelstoffanalytik der polaren aromatischen Amine wird seit einigen Jahren intensiv gearbeitet. Dabei wurden bereits Verfahren etabliert, die in dieser Arbeit zur Analyse der Realproben angewendet werden sollten.

Weiterhin sollte graphitierter Kohlenstoff als stationäre Phase für die Hochleistungs – Flüssig – Chromatographie auf seine Anwendbarkeit für die Trennung von Amino– und Nitroaromaten überprüft werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war zunächst die Untersuchung von Aktivkohle aus der Aktivkohlefilteranlage in Stadtallendorf. Es sollte zum einen verbrauchte Kohle aus dem Aktivkohlefilter, zum anderen frische unbenutzte Kohle untersucht werden. Durch Extraktion der verbrauchten Aktivkohle sollte festgestellt werden, welche Verbindungen auf dem Filter zurückgehalten wurden. Dafür wurden verschiedene Lösungsmittel verwendet, um möglichst viele Verbindungen zu extrahieren. Eine zusätzliche Analyse des zu filternden Drainagewassers und des Filterauslaufs sollte einen Überblick darüber geben, welche Verbindungen vorkommen und auf dem Filter zurückgehalten werden.

Anhand der Ergebnisse dieser Untersuchungen sollten von den identifizierten Verbindungen Versuche zum Sorptionsverhalten aus wässriger Lösung durchgeführt werden. Dies beinhaltete Versuche zur Gleichgewichtseinstellung, wie auch die Aufnahme von Sorptionsisothermen. Zusätzlich wurde der Einfluss von Temperatur, pH – Wert, Salzgehalt und weiterer Matrixbestandteile untersucht. Weiterhin wäre es wichtig, das Sorptionsverhalten von Aminonitroverbindungen in Abhängigkeit ihrer funktionellen Gruppen zu untersuchen. So sollten sich eine Nitrobenzoesäure und ein Nitrotoluol in ihrem Sorptionsverhalten unterscheiden. In diesem Zusammenhang spielt die Oberflächenbeschaffenheit der Aktivkohle eine wichtige Rolle. Mithilfe von Gas– Sorptionsmessungen können Informationen zur spezifischen Oberfläche und zur Porenstruktur erhalten werden.

Zusätzlich sollten Versuche zu mikrobiellen Vorgängen zeigen, welche Verbindungen abgebaut werden und mit welchen Abbauprodukten zu rechnen ist. Im Rahmen dieser Versuche soll zum einen frische Aktivkohle mit definierten Mengen an Schadstoffen beladen werden, zum anderen soll bereits benutzte Aktivkohle verwendet werden. In Modellversuchen sollte mithilfe von Nährlösungen das Bakterienwachstum gefördert und somit ein mikrobieller Abbau unterstützt werden. Dieser konnte durch die Zusammensetzung der Nährlösung, Temperatur und Versuchsdauer beeinflusst werden.

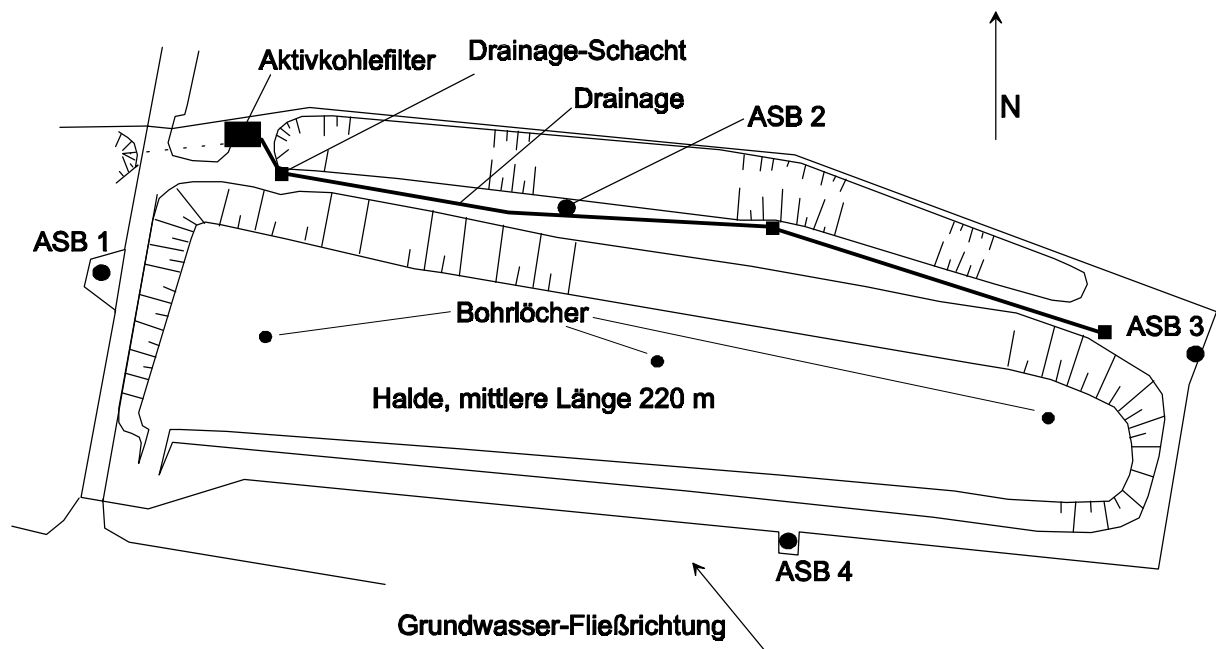
Die Ergebnisse der einzelnen Versuche sollen Aufschluss geben über die Vorgänge auf der Aktivkohle, welche für den schnellen Durchbruch der aromatischen Amine verantwortlich sind.

## 2 Historie der Tri - Halde

Die Tri – Halde besteht hauptsächlich aus Klärschlamm aus der Abwasserneutralisation der 2,4,6-Trinitrotoluol (2,4,6TNT) – und Säureabwässer. Ferner wurde dort bei Aufräumarbeiten nach dem zweiten Weltkrieg kontaminiertes Erdreich abgelagert.

Die Tri – Halde stellt die Altlast aus der Sprengstoffproduktion in Stadtallendorf dar. Sie umfasst eine Fläche von ca. 9000 m<sup>2</sup>. Bei einer mittleren Höhe der Halde von 7 m ergibt das ein Ablagerungsvolumen von ca. 60000 m<sup>3</sup>. Neben 2,4,6TNT sind in dem Boden bzw. Schlamm der Halde alle Nebenprodukte und nicht umgesetzten Vorstufen aus der 2,4,6TNT – Produktion zu erwarten, wie Mononitrotoluole, Dinitrotoluole und Trinitrotoluole, ferner Sulfonierungs – und Oxidationsprodukte.

Während des Krieges wurde das anfallende Sickerwasser aus der Deponie in Drainagen gefasst, in den nördlich der Halde liegenden Graben eingeleitet und von dort in die Kläranlage zurückgepumpt.



**Abb. 2-1: Plan der Tri – Halde in Stadtallendorf mit Abschöpfbrunnen (ASB)**

Mit der Produktionseinstellung im März 1945 unterblieb auch die Rückführung und Behandlung des Sickerwassers. Somit konnten Teile des Niederschlagswassers ins

Erdreich bzw. über die Drainagen in den haldennahen Vorfluter und so in den Münchbach gelangen.

Mitte der 50er Jahre wurde die Wiederinbetriebnahme der Allendorfer Wasserwerke beschlossen. Zum Schutz des Wasserwerks vor einer Verunreinigung des Grundwassers wurden umfangreiche Sicherungsmaßnahmen vorgenommen. Diese umfassten die Reinigung der Kanalisation und der Vorflutgräben, sowie die Sicherung der Tri – Halde und der Abwasserableitung und –behandlung des gesamten Stadtgebietes.

Im Jahre 1970 wurden erstmals bei Routineuntersuchungen Nitroverbindungen im Brunnenwasser in nachweisbarer Konzentration festgestellt. Es folgten weitere Sicherungsmaßnahmen. Durch verfeinerte Analysenmethoden konnte in den Jahren 1976/77 die Schadstoffbelastung genauer untersucht werden. Im Folgenden wurde ein Gutachten vorgelegt mit der Empfehlung, das geförderte Grundwasser aus Vorsorgegründen mithilfe von Aktivkohle aufzubereiten. Seit 1979 wird diese Empfehlung befolgt und das gesamte Trinkwasser aus den Allendorfer Wasserwerken dementsprechend behandelt.

Im Jahre 1981 begann der Abschöpfungsbetrieb aus zwei Brunnen, die in Grundwasserabströmrichtung zur Halde liegen, um die ins Grundwasser eindringenden Haldensickerstoffe bereits am Ursprungsort zu erfassen. Eine Behandlung des Abschöpfungswassers erfolgte vorläufig in der Kläranlage Kirchhain. Nach dem erfolgreichen Betrieb einer Aktivkohle – Pilotanlage erfolgte 1984 der Bau einer Aufbereitungsanlage mit zwei Aktivkohlefiltern, die im Dauerbetrieb rund 170 m<sup>3</sup> Wasser täglich reinigen (3).

### 3 Auf der Tri – Halde vorkommende Verbindungen

Anhand des Herstellungsverfahrens für 2,4,6TNT und der verschiedenen Prozessabläufe während der Produktion lässt sich ableiten, welche Verbindungen im Boden und im Sickerwasser der Tri – Halde zu erwarten sind.

Ausgehend von Toluol erfolgte die Herstellung des TNTs in drei Nitrierstufen über Mono- und Dinitrotoluole mittels Nitriersäuren unterschiedlicher Zusammensetzung. Zwischen den einzelnen Nitrierstufen fanden mehrere Wasch- und Reinigungsvorgänge statt, um Verunreinigungen wie Säuren und Nebenprodukte zu entfernen. Das Reaktionsschema von DE BEULE (4) zeigt die dabei entstehenden Isomerenverhältnisse (Abb. 3-1).

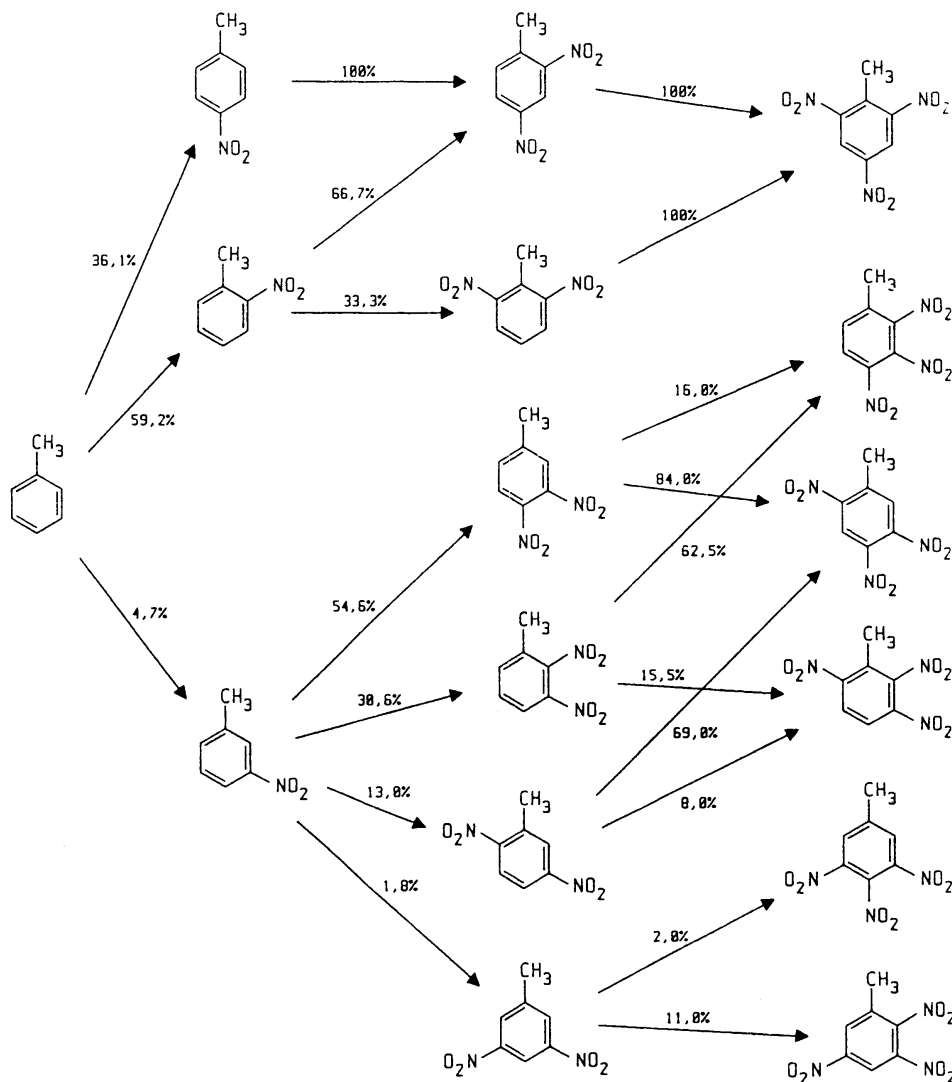


Abb. 3-1: Schema zur Isomerenverteilung der nitrierten Toluole nach DE BEULE



So entstehen in der ersten Stufe der Nitrierung hauptsächlich 4-Nitrotoluol und 2-Nitrotoluol. Folglich liegt bei weiterer Nitrierung der Hauptanteil an Dinitrotoluolen bei 2,4-Dinitrotoluol (2,4DNT) und 2,6-Dinitrotoluol (2,6DNT), woraus schließlich zu jeweils 100% 2,4,6-TNT entsteht. 3-Nitrotoluol und die daraus gebildeten asymmetrischen Isomere entstehen nur zu einem Anteil von knapp 5%. Die asymmetrischen Isomere des 2,4,6TNTs und auch nicht umgesetzte Dinitrotoluole liegen als Verunreinigungen im Endprodukt vor. Diese setzen den Schmelzpunkt des 2,4,6TNTs herab und beeinträchtigen seine Handhabbarkeit. Aus diesem Grund wird der letzten Nitrierstufe ein Waschvorgang mit wässriger Natriumsulfitlösung angeschlossen. Die Reaktion beruht auf der besonderen Reaktivität der Nitrogruppen, die sich in ortho- und para-Stellung zueinander befinden (5). Die dadurch erhaltenen Natriumsulfonate der asymmetrischen Isomere des 2,4,6TNT lassen sich leicht von diesem abtrennen.

Aus dem Sulfitierungsprozess entstandene Toluolsulfonsäuren sind ebenfalls als Kontaminanten in dem Boden der Tri-Halde zu finden. Als erwähnenswerte Nebenreaktion der Sulfitierung ist die Reduktion von Nitro- zu Aminogruppen durch die reduzierende Wirkung des Natriumsulfits zu betrachten.

Ein weiterer Aspekt bei der Untersuchung der Schadstoffbelastung ist der mikrobielle Abbau der genannten Verbindungen. Für den Abbau der Nitrogruppe am Aromaten werden verschiedene Abbauewege vorgeschlagen (6, 7), die zu den entsprechenden Aminoaromaten führen. Diese Annahmen wurden durch Modellversuche bestätigt (8, 9, 10). Bei Abbauprobungen mit 2,4,6TNT wurden als Metabolite die isomeren Aminodinitrotoluole identifiziert (11, 12).

Aufgrund dieser Überlegungen wurden Verbindungen folgender Stoffgruppen in die Untersuchungen einbezogen:

Mononitrotoluole

Dinitrotoluole

Aminotoluole

Aminonitrotoluole

Diaminonitrotoluole

Aminodinitrotoluole

### *3.1 Bedeutung der vorkommenden Verbindungen*

2,4,6TNT war der meist hergestellte Sprengstoff während des zweiten Weltkrieges. Die Gesamtproduktionskapazität für militärische Sprengstoffe lag 1945 bei 32.000 Tonnen pro Monat, wovon 23.600 Monatstonnen auf 2,4,6TNT entfielen (13). An vielen ehemaligen 2,4,6TNT – Produktions– und Verarbeitungsstandorten sind Boden– und Grundwasserkontaminationen bekannt geworden.

Nitrotoluole und ihre Abbauprodukte besitzen eine hohe Toxizität und Mutagenität und stellen eine Gefährdung für Mensch und Umwelt dar (14). So wurde bei Arbeitern aus der Sprengstoffindustrie nach inhalativer und dermalen Aufnahme von Nitrotoluolen nach einer Expositionszeit von mehreren Tagen eine starke Beeinträchtigung der Gesundheit festgestellt. Es waren folgende Krankheitsbilder zu beobachten: allgemeine Schwäche, Kopfschmerzen, Übelkeit, Benommenheit, Schlaflosigkeit, Gefühllosigkeit der Haut sowie Diarrhoe. Bei längeren Expositionszeiten traten Blutbildveränderungen, Cyanose, Anämie, Hautausschläge, Verfärbung von Haut, Haaren und Nägeln sowie Hepatitis auf. Vergiftungen mit Todesfolge sind beschrieben (15).

Von zentraler Bedeutung für die Bioaktivierung von Nitroaromaten ist die Reduktion der Nitrogruppe zum Hydroxylamin über die Zwischenstufe der Nitrosoverbindung. Auch aromatische Amine werden im Körper zu dem sehr reaktiven Hydroxylamin umgewandelt. Diese Umwandlungsprodukte können kovalent an Zellbestandteile und die DNA gebunden werden (15). Ein bekanntes Beispiel für die Kanzerogenität der aromatischen Amine sind die bei Anilin – Arbeitern aufgetretenen Blasentumore (16).

Abgesehen von den Rückständen der Sprengstoffproduktion spielen die Aminoaromaten und Nitroaromaten auch in heutigen industriellen Prozessen eine wichtige Rolle. So finden sie Anwendung bei der Herstellung von Farbstoffen (17), Pharmazeutika (18), Kunststoffen und Pflanzenschutzmitteln (19, 20). Aus diesen vielfältigen industriellen Quellen können Amino– und Nitroaromaten in kommunale Abwässer eingetragen werden.

### *3.2 Analytik der vorkommenden Verbindungen*

Zur Analytik von Amino– und Nitroaromaten wurden zahlreiche Vorarbeiten geleistet und Verfahren entwickelt (23, 81, 82). So existieren Untersuchungen zur Anreicherung, Trennung und Bestimmung.

Hierbei werden am häufigsten die Gaschromatographie (GC) und die Hochleistungs-Flüssig – Chromatographie (HPLC) eingesetzt, aber auch polarographische Verfahren wurden entwickelt (21). An dieser Stelle soll nur kurz auf die in dieser Arbeit verwendeten chromatographischen Verfahren eingegangen werden.

### 3.2.1 Gaschromatographie

Da die direkte Trennung aromatischer Aminoverbindungen mithilfe der GC problematisch ist, ist eine vorherige Derivatisierung sinnvoll. Damit lassen sich Probleme, wie Peak tailing und zu hohe Siedetemperaturen vermeiden. Außerdem wird durch die Derivatisierung die Detektionsempfindlichkeit erhöht und somit die Nachweisgrenze verringert. Für die Derivatisierung der Aminofunktion gibt es verschiedene Möglichkeiten (22), wobei sich die Iodierung von Aminotoluolen unter Verwendung von Iodwasserstoffsäure bereits als sehr erfolgreich erwies (23).

Die Derivate wurden meist mit einem Elektronen – Einfang – Detektor (ECD – electron capture detector) nachgewiesen, der selektiv Gruppen bzw. Atome mit hoher Elektronegativität erfasst. Zur Substanzidentifizierung wurde ein massenspektrometrischer Detektor eingesetzt.

### 3.2.2 Hochleistungs – Flüssig – Chromatographie

Mithilfe der Hochleistungs – Flüssig – Chromatographie (HPLC, high performance liquid chromatography) lassen sich aromatische Amino- /Nitroverbindungen sehr gut trennen (24, 25).

Die Trennung der Analyten erfolgt meistens nach dem Prinzip der Reversed – Phase – HPLC (RP – HPLC) an einer unpolaren stationären Phase auf Silicagel – Basis. Als mobile Phase werden in der Regel Puffer/Methanol- oder Puffer/Acetonitril – Gemische verwendet.

Die Detektion kann mit einem UV- oder Diodenarray – Detektor erfolgen. Bei Verwendung eines Diodenarray – Detektors können während der Trennung UV – Spektren der Substanz über einen bestimmten Wellenlängenbereich aufgenommen werden. Die UV – Spektren bieten die Möglichkeit zur Substanzidentifizierung.

Als weitere Detektoren können der elektrochemische Detektor (26) und der Fluoreszenz – Detektor (27, 28) eingesetzt werden, mit denen sehr selektiv detektiert werden kann.

### 3.2.3 Graphitierter Kohlenstoff als stationäre Phase

Seit einigen Jahren ist eine stationäre Phase für die HPLC auf Kohlenstoffbasis unter dem Namen „Hypercarb“ erhältlich. Es handelt sich dabei um porösen graphitierten Kohlenstoff. Die ursprüngliche Absicht bei der Herstellung von porösem graphitiertem Kohlenstoff (PGC = porous graphitic carbon) war es, eine stationäre Phase für die Reversed – Phase – Chromatographie zu schaffen. PGC – Phasen weisen nicht die Nachteile von Silicagelen auf, wie zum Beispiel Auflösung in der mobilen Phase oder Reaktion der Silanolgruppen mit der mobilen Phase (29). Bei PGC handelt es sich um ein sehr robustes Material, welches über einen weiten pH – Wert – Bereich eingesetzt werden kann.

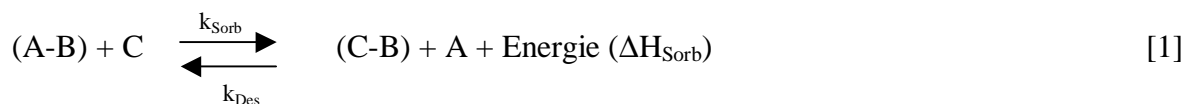
Ein weiterer Vorteil ist die gute Trennung von Konstitutionsisomeren (30). PGC weist eine gute Selektivität gegenüber aromatischen Verbindungen auf, die sich in der Stellung ihrer Substituenten unterscheiden. Unter den in dieser Arbeit zu untersuchenden Amino– und Nitroaromaten sind auch einige Konstitutionsisomere, die mit bisher verwendeten stationären Phasen schwer zu trennen waren. HENNION et al. (31) untersuchten die Trennung einiger substituierter Aromaten. Dabei konnte festgestellt werden, dass bei der Retention auf PGC – Säulen die elektronischen Wechselwirkungen mit dem  $\pi$  – Elektronensystem des Benzolrings eine wichtige Rolle spielen. Die Retention ist abhängig vom Substituenten und seiner Position am Benzolring.

Graphitierter Kohlenstoff kann außerdem nach Sorption von chiralen Reagenzien zur Trennung von Enantiomeren (32) eingesetzt werden.

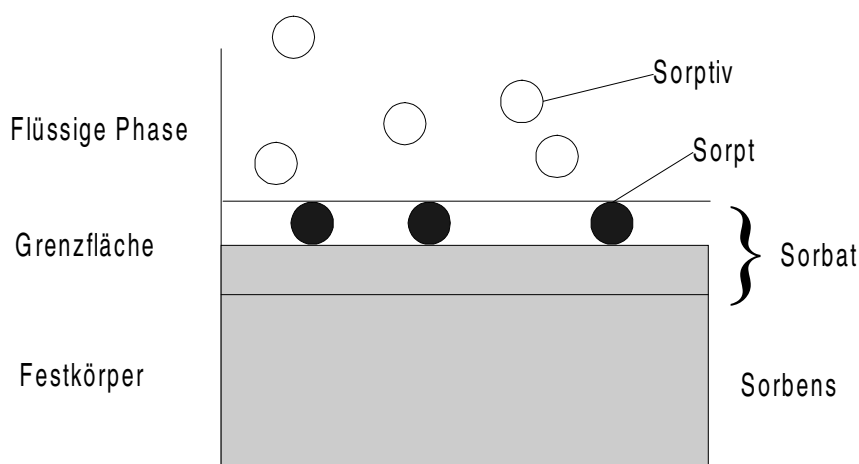
## 4 Grundlagen der Sorption

Unter Sorption versteht man die Gesamtheit aller Wechselwirkungen eines Sorbats (Moleküle/ Ionen) mit einem Sorbens (Feststoff). Sorption schließt die Effekte der Adsorption (Anlagerung auf der Oberfläche) und Absorption (Einlagerung ins Kristallgitter) ein. Bei Absorption nimmt das Volumen des Sorbens zu. Bei der Sorption an Aktivkohle ist nur eine geringe Volumenzunahme zu beobachten. Der Anteil an Absorption ist daher sehr klein (33).

Durch Sorption wird eine selektive Anreicherung von Molekülen oder Ionen an einer Oberfläche erreicht. Auf diese Weise gelingt es, bestimmte Substanzen aus einem Gas- oder Flüssigkeitsstrom abzutrennen und aufzukonzentrieren. Dabei stellt sich für die sorbierte Substanz ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen der Konzentration in der fluiden oder Gas – Phase und an der Sorbensoberfläche ein.



Die allgemeine Reaktionsgleichung [1] soll den Gleichgewichtsvorgang symbolisieren. Dabei verteilt sich die sorbierbare Komponente B zwischen den beiden Phasen A und C (2). Abb. 4-1 zeigt die Terminologie zur Beschreibung von Sorptionsprozessen. Der sorptionsaktive Feststoff wird als Sorbens bezeichnet. Die Moleküle des zu sorbierenden Stoffes (Sorbativ) werden an die Oberfläche transportiert und dort gebunden (Sorpt). Im Sorbat (Sorptionkomplex), welches die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen darstellt, sind die sorbierten Teilchen an der Oberfläche als Sorptionsfilm enthalten (34).



**Abb. 4-1: Grundbegriffe der Sorption**

Die Physisorption beruht auf Van – der – Waals – Wechselwirkungen und elektro – statischen Wechselwirkungen zwischen Sorbat und Sorbens. Letztere spielen vorwiegend bei ionischen oder polaren Substanzen eine Rolle. Diese Kräfte wirken unspezifisch und über relativ große Entfernungen, so dass sich bei der Sorption mehrere Schichten übereinander ausbilden können. Abhängig von der Stärke der Wechselwirkungen unterscheidet man zwischen Physisorption, welche auf relativ schwachen intermolekularen Kräften beruht, und Chemisorption, die die Bildung einer chemischen Bindung einschließt. Tritt Chemisorption auf, verläuft die Sorption irreversibel. Die Substanz wird kovalent an die Oberfläche gebunden, dabei kommt es zur Ausbildung von nur einer Schicht. Die dabei frei werdende Energie pro Molekül ist sehr viel größer als bei der Physisorption. Der Übergang zwischen Physisorption und Chemisorption ist fließend. Die unterschiedlichen Merkmale der Physi- und Chemisorption sind in Tab. 4-1 aufgeführt.

**Tab. 4-1: Merkmale der Physisorption und der Chemisorption**

<b>Physisorption</b>	<b>Chemisorption</b>
relativ unspezifisch	spezifisch
reversibel	irreversibel
Ad- /Desorptionsenthalpie < 40 – 60 kJ/mol	Reaktionsenthalpie > 80 kJ/mol
ohne Aktivierungsenergie	mit Aktivierungsenergie
ein- und mehrschichtig	nur einschichtig

Der Sorptionsvorgang ist exotherm und mit einer Verringerung der inneren Energie der sorbierten Moleküle verbunden. Um die Anlagerung rückgängig zu machen (Desorption), muss Energie aufgewendet werden. Die Umkehrbarkeit der Prozessführung ermöglicht die Regeneration des Sorbens und die Rückgewinnung von Wertstoffen. Der Sorptionsvorgang ist jedoch nur umkehrbar, wenn physikalische Wechselwirkungskräfte dominieren.

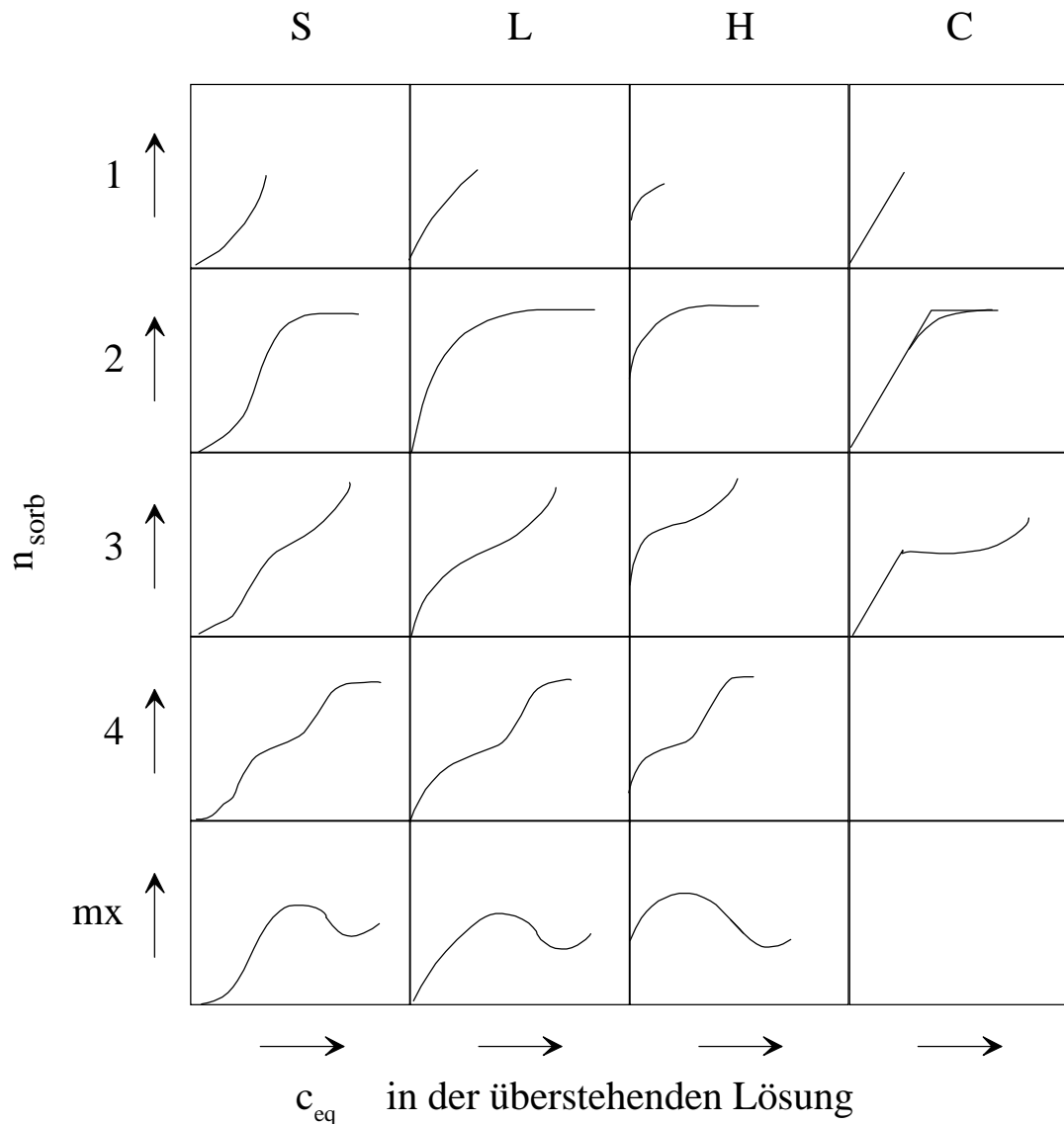
## **4.1 Sorption aus wässriger Lösung**

### **4.1.1 Sorptionsisothermen**

Zur Beurteilung der Sorbierbarkeit von Wasserinhaltsstoffen an bestimmte Festphasen sind Informationen über die Gleichgewichte in den betrachteten Sorptiv – Sorbens–Systemen erforderlich. Für ein gegebenes System mit nur einer sorbierbaren Komponente kann die Gleichgewichtslage durch die drei Größen Gleichgewichtskonzentration des Sorptivs  $c_{eq}$ , sorbierte Stoffmenge  $n_{eq}$  und Temperatur  $T$  charakterisiert werden. Die Temperatur wird üblicherweise konstant gehalten. Trägt man die Größen  $n_{eq}$  und  $c_{eq}$  gegeneinander auf, erhält man eine Sorptionsisotherme. Die Sorptionsisothermen können mit Hilfe verschiedener Modelle mathematisch ausgewertet werden. Die wichtigsten Modelle werden in den Kap. 4.1.2 – 4.1.4 vorgestellt.

Sorptionsisothermen lassen sich in verschiedene Typen einordnen. Der vermutlich erste Versuch einer allgemeinen Klassifizierung von Isothermen für die Sorption aus Lösungen wurde von OSTWALD und DE IZAGUIRRE (35) im Jahre 1922 unternommen. BRUNAUER (36) definierte 22 Jahre später 5 Typen von Sorptionsisothermen für die Sorption aus der Gasphase. GILES et al. (37) stellten 1960 eine überarbeitete Klassifizierung von Isothermen für die Sorption organischer Verbindungen aus Lösungen vor. Die Einteilung der Sorptionsisothermen erfolgte in die 4 Gruppen S, L, H und C (Abb. 4.1-1), abhängig von der anfänglichen Steigung der Kurve.





**Abb. 4.1-1: Klassifizierungssystem für Sorptionsisothermen nach GILES et al. (37)**  
**(Einteilung in Hauptgruppen S, L, H, C und Untergruppen 1, 2, 3, 4, mx,**  
**mx steht für binäre Gemische)**

Im Folgenden ist die Definition der Isothermen erläutert.

**S – Isothermen:** Die Moleküle sind auf der Oberfläche des Sorbens vertikal orientiert, was meist bei monofunktionalen Molekülen auftritt.  
 Mit steigender Konzentration wird die Sorption leichter.

**L – Isothermen:** Normale oder „Langmuir“ – Isotherme  
 Diese wird erhalten, wenn die Moleküle horizontal (flach) auf der Oberfläche sorbiert werden. Es findet kaum konkurrierende Sorption von Solvens – Molekülen statt.

H – Isothermen: “High Affinity” (Hohe Affinität)

Oft gegeben durch Sorbate, die als ionische Mizellen sorbiert werden.  
Sehr große Affinität, aufgrund derer fast vollständige Sorption auftritt.

C – Isothermen: “Constant Partition” (Konstante Verteilung)

Lineare Kurven, die man erhält, wenn das Sorbat bereitwilliger in das Sorbens eindringt als das Solvens.

Diese Isothermen sind, abhängig von ihrem weiteren Verlauf und dem Auftreten von Plateaus, in Untergruppen eingeteilt. Sind die sorbierten Moleküle der Monoschicht so orientiert, dass die neue Oberfläche, die sie bilden eine geringe Anziehungskraft gegenüber den Molekülen in Lösung besitzt, hat die Isotherme ein langes Plateau. Besteht eine hohe Anziehungskraft, steigt die Isotherme beständig an, hat kein Plateau und es kommt schnell zur Ausbildung weiterer Sorptionsschichten.

Bei der Sorption aus wässriger Lösung findet man häufig den L – Typ, seltener den S– und C – Typ.

#### 4.1.2 Die Langmuir – Sorptionsisotherme

Die einfachste theoretische Beschreibung einer Sorptionsisothermen beruht auf folgenden Annahmen (38, 39):

1. Die Sorption führt maximal zu einer Monolage der sorbierten Moleküle.
2. Die Oberfläche ist einheitlich und alle Bindungsstellen sind energetisch gleichwertig.
3. Die Fähigkeit eines Moleküls an eine bestimmte Bindungsstelle zu binden, hängt nicht von der Besetzung benachbarter Bindungsstellen ab, d.h. zwischen benachbarten Molekülen gibt es keine Wechselwirkungen.
4. Zwischen den einzelnen sorbierten Teilchen wirken keine Kräfte.

Die mathematische Beschreibung der Langmuir – Isothermen zeigt Gleichung [2]. In dieser Form findet sie allerdings nur auf Festkörper – Gas – Systeme Anwendung.

$$\theta = \frac{k \cdot p}{1 + k \cdot p} \quad [2]$$

$$\theta: \text{Belegung} \left( \frac{\text{Anzahl der besetzten Sorptionsplätze}}{\text{Anzahl der unbesetzten Sorptionsplätze}} \right)$$

k: Systemkonstante ( $k = k_{\text{Sorp}}/k_{\text{Des}}$ )

p: Partialdruck des Gases

Die Anwendbarkeit der Langmuir – Isotherme auf die Sorption von Sorbaten aus Lösungen an heterogene Oberflächen ergibt sich aus den folgenden Überlegungen. Nach BRUNAUER et al. (40) ist die wichtigste Größe, die in die Konstante k eingeht, die Sorptionswärme. Da bei den meisten Oberflächen die Energieverteilung heterogen ist, kann die Annahme gemacht werden, dass bei einer geringen Belegung der Oberfläche zuerst die energiereichsten Bindungsstellen besetzt werden. Je dichter aber die Belegung ist, desto größer wird auch der Einfluss der lateralen Wechselwirkungen auf die Sorptionswärme sein. Diese beiden gegenläufigen Effekte können sich gegenseitig kompensieren, so dass sich eine annähernd gleiche Sorptionswärme für alle Bindungsstellen ergibt.

Für die Anwendung der Langmuir – Isotherme auf heterogene Sorbentien ergibt sich Gleichung [3].

$$n_{\text{sorb}} = \frac{N_{\text{max,L}} \cdot c_{\text{eq}} \cdot k_L}{1 + k_L \cdot c_{\text{eq}}} \quad [3]$$

$n_{\text{sorb}}$ : sorbierte Stoffmenge pro Masse (in Gramm) Sorbens

$c_{\text{eq}}$ : Gleichgewichtskonzentration der überstehenden Lösung

$k_L$ : Sorptionskonstante

$N_{\text{max,L}}$ : Sorptionskapazität

Die Konstante  $N_{\text{max,L}}$  ist die Stoffmenge an Sorbat, die bei unendlich großer Gleichgewichtskonzentration pro Einheit Sorbens gebunden werden kann. Sie gibt demnach direkt Auskunft über die Anzahl an Bindungsstellen, die am Sorbens zur Verfügung stehen und wird daher als Sorptionskapazität bezeichnet. Die Konstante  $k_L$  ist ein Maß für die Affinität des Sorbates zum Sorbens.

Die Ermittlung der Konstanten  $N_{\max,L}$  und  $k_L$  erfolgt durch Linearisierung der Langmuir – Gleichung und anschließende Auftragung von  $c_{eq}/n_{sorb}$  gegen  $c_{eq}$ . Nach linearer Regression werden die Konstanten aus dem Achsenabschnitt und der Steigung berechnet.

#### 4.1.3 Die BET – Isotherme

Bei der Langmuir – Isotherme wird vernachlässigt, dass die erste adsorbierte Schicht als Substrat für eine weitere Sorption dienen kann. Ein Modell, welches diesen Effekt berücksichtigt, ist die von BRUNAUER, EMMETT und TELLER eingeführte BET – Isotherme (41). Bei der Herleitung dieser Isotherme wird angenommen, dass die Sorptionsenergien für die einzelnen Schichten gleich sind. Die Gleichung lautet:

$$n_{sorb} = \frac{N_{\max,B} \cdot k_B \cdot p}{(1-p)} \cdot \frac{[1 - (u+1) \cdot p^u + u \cdot p^{u+1}]}{[1 + (k_B - 1) \cdot p - k_B \cdot p^{u+1}]} \quad [5]$$

$n_{sorb}$ : sorbierte Stoffmenge pro Masse (in Gramm) Sorbens

$p$ : relativer Druck

$u$ : Anzahl der sorbierten Schichten

$N_{\max,B}$ : Monolagenkapazität

$k_B$ : Sorptionskonstante

Die Berechnung der Sorptionskonstante und der Monolagenkapazität ist nur mit einer nichtlinearen Regressionsanalyse möglich. Durch Beschreibung von Grenzfällen kann man Gleichung [5] vereinfachen. Bei Ausbildung einer Monoschicht ( $u = 1$ ) gilt die Langmuir – Gleichung [3], bei  $u \rightarrow \infty$  erhält man Gleichung [6].

$$\frac{n_{sorb}}{N_{\max,B}} = \frac{k_B \cdot p}{(1-p)(1-p+k_B \cdot p)} \quad [6]$$

Wird diese Gleichung auf das System flüssig – fest angewendet und anschließend linearisiert, ergibt sich folgende Form der Gleichung:

$$\frac{c_{eq}}{n_{sorb} \cdot (c_S - c_{eq})} = \frac{1}{k_B \cdot N_{max,B}} + \frac{(k_B - 1) \cdot c_{eq}}{N_{max,B} \cdot k_B \cdot c_S} \quad [7]$$

$c_S$ : maximale Konzentration des Analyten in Wasser

$c_{eq}$ : Gleichgewichtskonzentration der überstehenden Lösung

Die maximale Konzentration in wässriger Lösung ergibt sich aus der Löslichkeit des Analyten in Wasser. Durch Auftragen von  $c_{eq}/[n_{sorb} \cdot (c_S - c_{eq})]$  gegen  $c_{eq}/c_S$  können aus der erhaltenen Geradengleichung die Monolagenkapazität  $N_{max,B}$  und die Sorptionskonstante  $k_B$  ermittelt werden.

#### 4.1.4 Die Freundlich – Isotherme

Die Freundlich – Gleichung stellt einen logarithmischen Zusammenhang zwischen der Sorptionsenthalpie und dem Druck dar (42). Bei Anwendung der Theorie auf die Sorption aus Lösungen wird Gleichung [8] verwendet.

$$n_{sorb} = K \cdot c_{eq}^{1/n} \quad [8]$$

$n_{sorb}$ : sorbierte Stoffmenge pro Gramm Sorbens

$c_{eq}$ : Gleichgewichtskonzentration der überstehenden Lösung

$K$ : Gleichgewichtskonstante des Systems

$n$ : Materialkonstante

Durch Logarithmieren der Exponentialfunktion wird eine Geradengleichung erhalten, mit der eine Ermittlung der Freundlich – Konstanten  $K$  und  $n$  möglich ist.

$$\log n_{sorb} = \log K + \frac{1}{n} \log c_{eq} \quad [9]$$

Die Konstanten können durch Entlogarithmieren des Ordinatenabschnitts und Bildung des reziproken Wertes der Steigung aus der erhaltenen Geradengleichung ermittelt werden.

Ein Problem der Freundlich – Gleichung ist, dass keine Begrenzung für steigende Gleichgewichtskonzentrationen vorgesehen ist. Die Oberfläche weist bei hohen Gleichgewichtskonzentrationen unendlich viele Sorptionsplätze auf. Das führt zu einer

Überbewertung der Sorption, da nur eine begrenzte Zahl an Bindungsplätzen zur Verfügung steht. Eine weitere Fehlerquelle besteht darin, dass bereits bei sehr kleinen Gleichgewichtskonzentrationen ein exponentieller Verlauf der Sorption angenommen wird, während die Isotherme hier jedoch einen annähernd linearen Anstieg zeigt. Zur Auswertung der Sorptionsisotherme im mittleren Konzentrationsbereich ist die Freundlich – Gleichung wegen der einfachen Handhabung aber gut geeignet.

#### 4.1.5 Sorptionskinetik

Die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung wird durch Widerstände beim Stoffübergang aus der Lösung an die Sorptionszentren bestimmt. Der zeitliche Ablauf eines Sorptionsprozesses wird als Kinetik der Sorption bezeichnet und kann durch vier aufeinanderfolgende Teilschritte charakterisiert werden:

1. Transport des Sorptivs aus der Volumenphase an den Rand eines Grenzfilms um das Sorbenskorn.
2. Transport durch den Grenzfilm an den äußeren Rand des Sorbenskorns (Filmdiffusion).
3. Transport in das Sorbensinnere (Korndiffusion) durch Diffusion in der Porenflüssigkeit (Porendiffusion) und/oder Diffusion im sorbierten Zustand entlang der inneren Oberfläche (Oberflächendiffusion).
4. Energetische Wechselwirkung der Sorptivteilchen mit den aktiven Zentren der eigentlichen Sorbensoberfläche.

Die Filmdiffusion, die Porendiffusion und die Oberflächendiffusion sind dabei die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte. Die Filmdiffusion lässt sich durch die Rührgeschwindigkeit beeinflussen. So bewirkt eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit eine Verringerung der Grenzfilmdicke und beschleunigt damit die Filmdiffusion. Die anderen Diffusionsschritte bleiben davon unbeeinflusst.

Die Geschwindigkeit des Stofftransports im Sorbenskorn ist aber unabhängig von den hydrodynamischen Bedingungen. Der Kornradius dagegen wirkt über die Veränderung der Stoffaustauschfläche und des Diffusionsweges im Korninneren dagegen sowohl auf die Film– als auch auf die Korndiffusion. Der Stofftransport im Sorbenskorn erfolgt im

Allgemeinen parallel durch Poren– und Oberflächendiffusion, jedoch sind die Anteile schwer zu trennen.

#### 4.1.6 Sorption an Aktivkohle

Aufgrund des unspezifischen Sorptionsverhaltens besitzt Aktivkohle einen weiten Einsatzbereich in der Sorption organischer Stoffe. Wegen ihrer hydrophoben Oberfläche ist Aktivkohle besonders geeignet für die Sorption aus wässrigen Lösungen. Die technische Anwendung erstreckt sich über Zuckerentfärbung (43, 44), Wasseraufbereitung (45, 46, 47, 48), Lösungsmittelrückgewinnung (49) und Reinigung von Gasen (50, 51).

Um für die unterschiedlichen Problemstellungen ein geeignetes Sorptionssystem zu finden, wurden die Sorption und die Einflüsse auf die Sorption an Aktivkohle untersucht. Der Hauptteil der Arbeiten beschäftigt sich mit der Filterung von mit Phenolen (52, 53) oder Pestiziden (54) belastetem Wasser.

Ein wesentlicher Bestandteil der Untersuchungen ist die Aufnahme von Sorptionsisothermen. Die Auswertung erfolgt meist mithilfe der Modelle von Langmuir und Freundlich. Dabei zeigt die Freundlich – Auswertung fast immer eine bessere Korrelation mit den Messergebnissen (55, 56). Dies bestätigt, dass dieses Modell für heterogene Oberflächen geeigneter ist.

Ausgehend von den Gleichungen von Langmuir und Freundlich wurden Modelle entwickelt, die die Sorption von mehreren Komponenten einer Lösung beschreiben (57, 58). Diese Modelle finden eine wichtige Anwendung bei der Untersuchung des Sorptionsverhaltens bei Anwesenheit von dominierendem organischen Hintergrund (59, 60), wie zum Beispiel Huminstoffen. Auch in der Untersuchung des Salz– und pH–Wert – Einflusses auf die Sorption werden diese Modelle angewendet.

Die Berücksichtigung von Huminstoffen ist wichtig, da sie in natürlichen Wässern auftreten und ebenfalls an Aktivkohle sorbiert werden können. In chloriertem (desinfiziertem) Wasser stellen Huminstoffe eine Quelle für chlorierte organische Verbindungen dar (61, 62). Die Sorption von Huminstoffen ist von ihrem Molekulargewicht abhängig. Es konnte festgestellt werden, dass Huminstoffe mit höherem Molekulargewicht schlechter sorbiert werden (63).

Faktoren, die bei der Sorption eine Rolle spielen, sind pH – Wert, Temperatur, Salzgehalt und Sorbenseigenschaften. Der pH – Wert beeinflusst vor allem das Verhalten von Verbindungen mit sauren oder basischen funktionellen Gruppen (64). Für 2-Nitrophenol wurde bei pH 10 eine sehr viel langsamere Gleichgewichtseinstellung beobachtet als bei niedrigeren pH – Werten (65).

Organische Verbindungen mit positiver Ladung werden bei höherem pH – Wert besser sorbiert, da sie bei niedrigeren pH – Werten mit den Protonen in Konkurrenz um die Bindungsplätze treten. In dem Fall beruht die Sorption auf einem Ionenaustausch – Mechanismus. Dagegen werden zum Beispiel Carbonsäuren bei niedrigeren pH – Werten, also im undissoziierten Zustand, besser sorbiert als bei höheren (66). Bei der pH – Wert – Einstellung mithilfe von Puffern ist allerdings zu beachten, dass der Puffer auch sorbiert werden kann und so mit dem Sorbat in Konkurrenz tritt (64). Die Untersuchungen zum Salzeinfluss bei Zugabe von NaCl und KCl zu einer Phenol – Lösung zeigten allerdings nur einen geringen Effekt auf die Sorption (67).

Weiterhin spielt die Temperatur eine wichtige Rolle. Da es sich bei Physisorption um einen exothermen Prozess handelt, ist zu erwarten, dass mit steigender Temperatur weniger Substanz sorbiert. Dies wurde in den Arbeiten von KHAN et al. (52) und HALHOULI et al. (67) bestätigt.

Bei Sorptionsversuchen aus natürlichen nachträglich dotierten Wässern wurde im Vergleich zur Sorption aus bidestilliertem Wasser eine geringere Sorptionskapazität ermittelt (68). Hierfür wird der natürliche organische Hintergrund (NOM = natural organic matter) verantwortlich gemacht, der die Sorption der betrachteten Analytmoleküle behindert. PELEKANI et al. (69) untersuchten die Mechanismen, welche zu einer geringeren Sorptionskapazität führen. Die Untersuchungen zeigten folgendes: Waren die Poren groß genug, um das Sorbat – Molekül aufzunehmen, aber zu klein für NOM, ist die Blockierung der Poren der dominierende Konkurrenzmechanismus. Sind die Poren groß genug, um auch NOM aufzunehmen, so gibt es direkte Konkurrenz an den Sorptionsstellen. Eine Veränderung der Porengrößenverteilung von mikroporösen Sorbentien hin zu Sorbentien mit breiteren Poren reduziert den Anteil an blockierten Poren und somit den Einfluss auf die Sorbatmoleküle.

Abhängig vom Herstellungsverfahren werden Aktivkohlen mit unterschiedlichen Eigenschaften erhalten. Dabei kann Einfluss genommen werden auf die spezifische



Oberfläche und auf die Porosität. LYNAM et al. (55) konnten zeigen, dass die Freundlich-Konstante linear mit der spezifischen Oberfläche ansteigt. Mit pulverisierter Aktivkohle wurde eine schnellere Gleichgewichtseinstellung erreicht (64), jedoch spielt die Partikelgröße keine Rolle für die Lage des Gleichgewichts (70).

Es wurden ferner Versuche zur Modifizierung der Aktivkohle – Oberfläche unternommen (71). Die Oberfläche wurde zum einen oxidiert, so dass Sauerstoffkomplexe an der Oberfläche entstanden. Zum anderen wurde die Oberfläche mithilfe eines Eisenkomplexes und anschließender Trocknung mit Eisen belegt. Dabei wurde festgestellt, dass die Sorption von Phenol eine Kombination aus Physisorption und Chemisorption ist. Je höher der Anteil an carboxylischen Gruppen war, umso weniger Phenol wurde sorbiert. Metallverunreinigungen an der Oberfläche verringerten die Sorption von Phenol ebenso.

## ***4.2 Gas – Sorptionsuntersuchungen***

Gas – Sorptionsmessungen werden allgemein zur Charakterisierung fester Oberflächen benutzt. Sie geben Aufschluss über die Größe der Oberfläche und die Porengrößenverteilung. Letztere gibt Auskunft über die Anteile des Gesamtporenvolumens, welche durch Moleküle bestimmter Größe besetzt werden können. Abhängig von ihrem Durchmesser werden die Poren gemäß IUPAC in drei Gruppen eingeteilt (72):

1. Makroporen mit einem Durchmesser größer als 50 nm
2. Mesoporen mit einem Durchmesser zwischen 2 – 50 nm
3. Mikroporen mit einem Durchmesser kleiner als 2 nm

Bei der Charakterisierung poröser Sorbentien mit großer Oberfläche wird zwischen äußerer und innerer Oberfläche unterschieden, da sie eine innere Oberfläche besitzen, die um ein Vielfaches größer ist als die äußere. SING et al. (72) empfehlen folgende Definition:

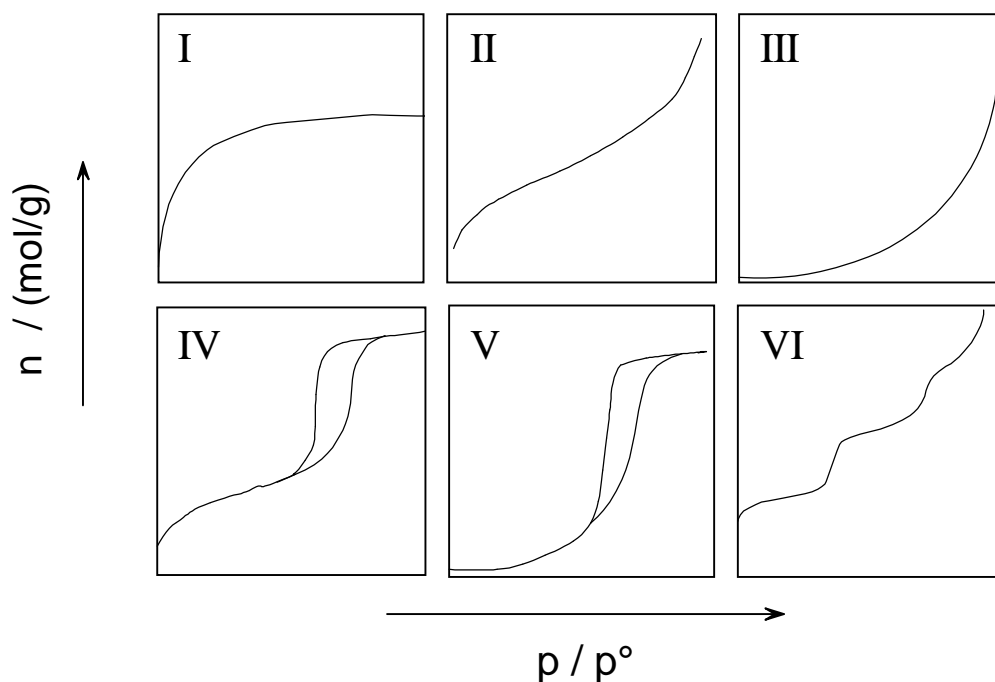
Die äußere Oberfläche schließt die Fläche der Poren und Vertiefungen ein, die breiter als tief sind. Die innere Oberfläche wird bestimmt durch die Fläche der Poren, die tiefer als breit sind.

In den folgenden Kapiteln werden die wichtigsten Aspekte von Gas – Sorptionsuntersuchungen erläutert.

#### 4.2.1 Sorptionsisothermen

Die Auswertung von Gas – Sorptionsmessungen erfolgt mithilfe von Sorptionsisothermen. Jede Porengröße ist verbunden mit einem charakteristischen Sorptionsverhalten. Folglich werden je nach Porengrößenverteilung in dem untersuchten Feststoff unterschiedliche Sorptionsisothermen erhalten (73).

Diese wird durch Auftragung des sorbierten Volumens bzw. Stoffmenge ( $n$ ) gegen den relativen Druck  $p/p^\circ$  erhalten, wobei  $p^\circ$  der Anfangsdruck ist. Auch die Isothermen für die Gas – Sorption werden in verschiedene Typen eingeteilt, die Aufschluss über die Beschaffenheit der Oberfläche geben (72).



**Abb. 4.2-1: Einteilung von Gas – Sorptionsisothermen**

Die Isotherme vom Typ I ist konkav zur  $p/p^\circ$  - Achse, der Wert für die sorbierte Stoffmenge strebt einem Grenzwert zu. Dieser Isothermentyp ist charakteristisch für mikroporöse Sorbentien, die eine relativ kleine äußere Oberfläche haben. Die begrenzte Aufnahme an Sorbat ist durch das Mikroporenvolumen bestimmt und weniger durch die innere Oberfläche.

Typ II – Isothermen werden bei Sorption an nichtporösen bzw. makroporösen Sorbentien erhalten. Hierbei erfolgt Mono– und Mehrschicht – Belegung.

Isothermen des Typs III treten sehr selten auf. In solchen Fällen spielen die Sorbat – Sorbat Wechselwirkungen eine wichtige Rolle.

Ein wichtiges Merkmal der Typ IV – Isotherme ist die Hysterese – Schleife. Der untere Zweig wird durch eine verstärkte Zunahme der Sorption hervorgerufen, der obere Zweig durch eine verstärkte Desorption. Im Fall der Typ IV – Isotherme wird dieser Vorgang durch Kapillar – Kondensation hervorgerufen. Bei der Kapillar – Kondensation, welche in sehr feinen Poren auftritt, kondensiert das Sorbat. Dabei werden zusätzliche Sorbatmoleküle aufgenommen. Außerdem ist die Sorptionskapazität bei höheren relativen Drücken begrenzt. Dieser Typ Isotherme wird bei vielen mesoporösen industriell angewendeten Sorbentien beobachtet.

Die Typ V – Isotherme hat eine ähnliche Form wie die Typ III – Isotherme und ist ebenfalls selten zu beobachten. Die Sorbens – Sorbat – Wechselwirkungen sind gering.

Typ VI – Isothermen zeigen eine schrittweise Mehrschicht – Belegung auf einer gleichmäßigen nichtporösen Oberfläche. Die Höhe der einzelnen Stufen wird dabei durch die Kapazität der einzelnen Schichten bestimmt.

#### 4.2.2 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die Sorptionsisothermen dienen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Porengrößenverteilung. Zur Berechnung dieser Werte wurden verschiedene mathematische Modelle entwickelt.

Die Auswertung nach BET ist die am weitesten verbreitete Methode zur Bestimmung der Oberfläche. Die theoretischen Annahmen des Modells nach BET wurden bereits in Kap. 4.1.3 erwähnt.

Für die Beschreibung der Sorption von Gasen wird üblicherweise folgende Gleichung verwendet:

$$\frac{p}{n(p^\circ - p)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{(C-1)p}{n_m \cdot C \cdot p^\circ} \quad [10]$$

$n_m$ : Monoschicht – Kapazität

$n$ : Menge, die beim relativen Druck  $p/p^\circ$  sorbiert ist

$C$ : Konstante

Die Konstante  $C$  ist abhängig vom Dipolmoment eines sorbierten Moleküls und gibt somit einen ungefähren Wert für die Wechselwirkungsenergie zwischen Sorbens und Sorbat an.

Zur Auswertung der Sorptionsmessungen trägt man  $p/(n(p^\circ - p))$  gegen  $p/p^\circ$  auf und erhält aus der Steigung und dem Achsenabschnitt die Werte für  $C$  und  $n_m$ . Dabei sollte beachtet werden, dass die BET – Analyse nicht die Besetzung der Mikroporen berücksichtigt.

Die meisten Aktivkohlen sind hochgradig mikroporös (74, 75, 76). Daher resultieren aus Gas – Sorptionsmessungen an Aktivkohlen häufig Typ I – Isothermen. Die klassische Interpretation dieses Isothermentyps besagt, dass eine Monoschicht ausgebildet wird. Das Plateau der Isotherme entspricht der aufgefüllten Monoschicht. Betrachtet man aber nur die Sorption in den Mikroporen ergeben sich Abweichungen von der klassischen Interpretation. Nähern sich die Mikroporen in ihrer Größe den Dimensionen des Sorbatmoleküls an, so nehmen die Wechselwirkungen überproportional zu und somit auch die anziehenden Kräfte. Das führt dazu, dass bei der Gas – Sorptionsmessung erst die Mikroporen komplett mit Sorbatmolekülen gefüllt werden, die mehrere Schichten bilden können. Erst dann wird der Rest der Oberfläche belegt. Dies führt zu einer Überbewertung der spezifischen Oberfläche und bei der Berechnung kann nicht mehr von einer Monoschicht ausgegangen werden.

#### 4.2.3 Porengrößenverteilung

Für die Berechnung der Porengrößenverteilung aus den Daten der Sorptionsisothermen gibt es verschiedene Modelle, wovon zwei hier vorgestellt werden sollen.

Die Modelle von BARRETT, JOYNER und HALENDA (BJH – Modell) (77) und von DOLLIMORE und HEAL (Dollim./Heal – Modell) (78) beruhen beide auf der Kelvin – Gleichung. Sie liefert einen Zusammenhang zwischen dem Porenradius und dem gemessenen relativen Druck.

Für beide Modelle sind folgende Annahmen wichtig:

- 1) Die Poren haben eine zylindrische Form.
- 2) Im Gleichgewicht wird das Sorbat durch zwei Mechanismen an der Oberfläche gehalten:
  - a) physikalische Sorption an den Porenwänden
  - b) Kapillarkondensation im inneren Kapillarvolumen

Das innere Kapillarvolumen wird dabei bestimmt durch die bereits physikalisch sorbierte Schicht. Der Radius der Pore ist um diese Schicht der Dicke  $t$  (Gleichung [13]) verringert.

Um die Größe von Poren zu berechnen, verwenden beide Modelle die Kelvin – Gleichung üblicherweise in folgender Form (72):

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = -\frac{RT}{\sigma^{\text{lg}} v^{\text{l}}} \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) \quad [11]$$

$r_1, r_2$ : Radien des Meniskus der Flüssigkeit in der Pore beim relativen Druck  $p/p^\circ$ , bei dem Kondensation eintritt

$\sigma^{\text{lg}}$ : Oberflächenspannung des Kondensats

$v^{\text{l}}$ : molares Volumen des Kondensats

Die Kelvin – Gleichung besagt, dass die Porengröße, bei der das sorbierte Gas kondensiert, vom relativen Druck  $p/p^\circ$  abhängig ist.

Aufgrund der Annahme, dass die Pore zylindrisch ist, ist der Meniskus hemisphärisch und es gilt  $r_1 = r_2$ . Der Term  $(1/r_1) + (1/r_2)$  wird zu  $2/r_K$ . Die Größe  $r_K$  wird als Kelvin – Radius bezeichnet. Somit bekommt die Kelvin – Gleichung folgende Form

$$r_K = \frac{2\sigma^{\text{lg}} v^{\text{l}}}{RT \ln(p/p^\circ)} \quad [12]$$

Tritt Kapillarkondensation auf, so existiert an den Porenwänden bereits eine Schicht sorbierter Moleküle. Der effektive Radius, der für die Kapillarkondensation zur Verfügung steht, ist um diese Schicht  $t$  verringert. Der zur Verfügung stehende Radius ist der Kelvin – Radius. Der wahre Radius der Pore ist  $r_p$  und ist nach Gleichung [13] zu berechnen.

$$r_p = r_k + t \quad [13]$$

Den Wert für  $t$  erhält man mithilfe des  $t$ –plots, welcher auf der Auswertung von Standardisothermen basiert (79). Dabei wird von folgender Überlegung ausgegangen: Hat man ein unporöses Standardsorbens, welches keine Mikro– und Mesoporen enthält, so sollte die Form seiner Isotherme nur von der Oberfläche und deren Eigenschaften abhängen. Vergleicht man die Isotherme eines Standardsorbens und eines Sorbens unbekannter Eigenschaften, so müssen die Abweichungen des Verlaufs von Mikroporen oder Mesoporen herrühren. Die Isotherme des unporösen Standards wird normalerweise als Volumen  $V_{\text{sorb}}$  gegen relativen Druck  $p/p^\circ$  aufgetragen. Das Volumen  $V_{\text{sorb}}$  des unporösen Standards wird mithilfe von Gleichung [14] in statistische Dicke  $t$  der sorbierten Schicht konvertiert.

$$t \equiv \frac{V_{\text{sorb}}}{V_m} \delta \quad [14]$$

Dabei ist  $\delta$  die Dicke einer Sorptionsschicht (z.B.  $\delta = 0,354 \text{ nm}$  für  $\text{N}_2$ ) und  $V_m$  die Monolagenkapazität, welche aus dem BET – plot berechnet werden kann. Die so erhaltenen Werte für  $t$  können nun den Werten für  $p/p^\circ$  zugeordnet werden, welche aus der Isotherme der porösen Probe entnommen werden. Der  $t$ –plot wird erhalten durch Auftragung des sorbierten Volumens der porösen Probe gegen  $t$ .

Sind die Isothermen des Standards und der porösen Probe gleich so erhält man eine Gerade durch den Ursprung, mithilfe deren Steigung die Gesamt – Oberfläche berechnet werden kann. Bei Anwesenheit von Mikroporen geht die Gerade nicht durch den Ursprung. Über den Schnittpunkt mit der  $y$  – Achse lässt sich das Mikroporen – Volumen berechnen.

Das Dollim./Heal – Modell stellt eine Erweiterung der Methode von BARRETT, JOYNER und HALENDA dar. Die Berechnung des Porenradius mithilfe der  $t$  – Werte und der Kelvin – Gleichung ist dieselbe. DOLLIMORE und HEAL berücksichtigen in ihrer Methode zusätzlich, dass die sorbierte Schicht an den Porenwänden bei Auftreten der Kapillar – Kondensation dünner wird.

Andere Methoden, die häufig zur Charakterisierung mikroporöser Sorbentien dienen, sind die DFT – Methode (density functional theory) und der  $\alpha_s$  – plot (80), der dem Prinzip des t – plots gleicht. Da diese Methoden in der vorliegenden Arbeit nicht angewendet wurden, sollen diese hier nicht näher erläutert werden.

## 5 Experimenteller Teil und Ergebnisse

### 5.1 *Analytik der untersuchten Verbindungen*

Anhand der folgenden Überlegungen wurden Standardverbindungen ausgewählt und mithilfe von bereits erarbeiteten Verfahren (81, 82) analysiert.

In Wasser – und Bodenproben der Trihalde sind Mono – und Dinitrotoluole als Zwischenprodukte der 2,4,6TNT – Produktion zu erwarten. Dabei ist weiterhin zu beachten, dass bei der Nitrierung von Toluol nach dem Schema von DE BEULE (Abb. 3-1, S.6) hauptsächlich 2-Nitrotoluol (2NT) und 4-Nitrotoluol (4NT) und davon ausgehend 2,4-Dinitrotoluol (2,4DNT) und 2,6-Dinitrotoluol (2,6DNT) entstehen. Aufgrund des mikrobiellen Abbaus der Vorprodukte und des 2,4,6TNTs selber sind ebenfalls Aminotoluole und Aminonitrotoluole zu finden.

#### 5.1.1 Hochleistungs – Flüssigkeits – Chromatographie (HPLC)

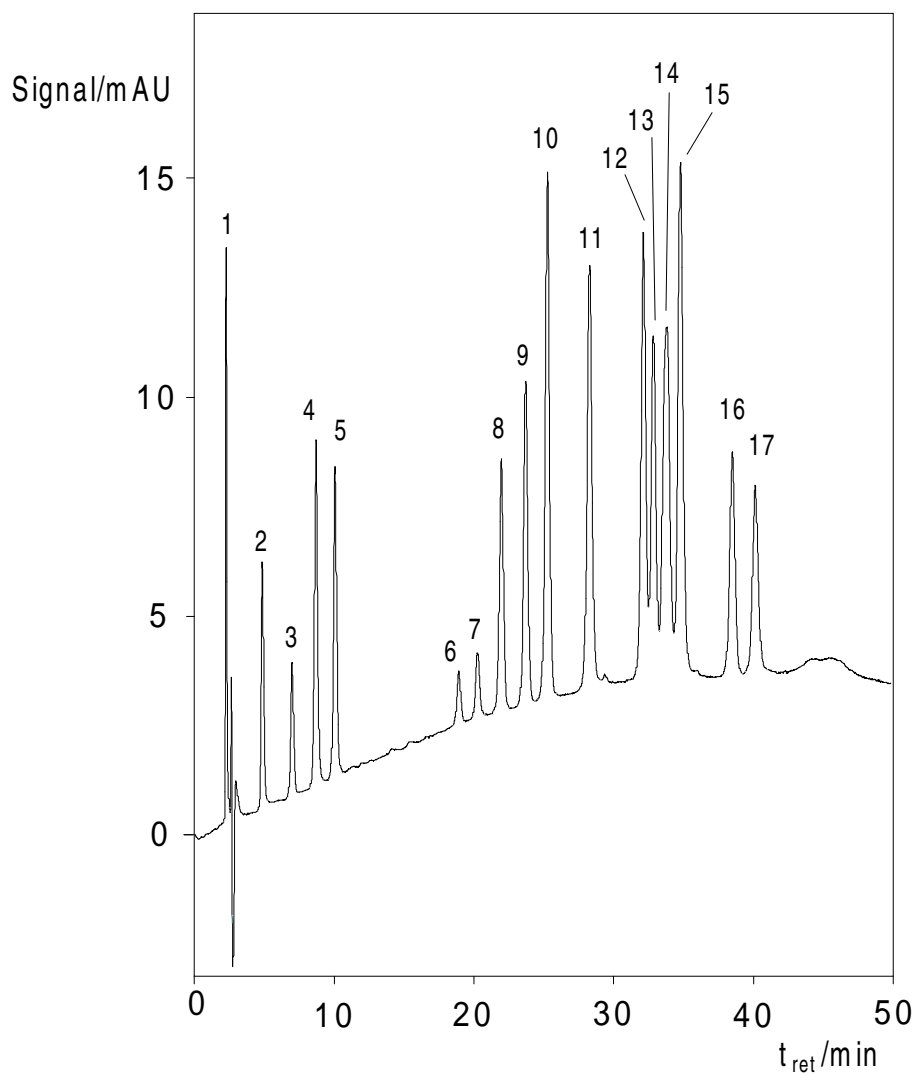
Für die Trennung der beschriebenen Verbindungen mit der Reversed – Phase – HPLC wurde ein RP-18 – Säulenmaterial verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem Diodenarray- oder UV/VIS – Detektor. Die Messbedingungen sind in Tab. 5.1-1 aufgeführt.

**Tab. 5.1-1: Messbedingungen für die Trennung und Bestimmung mit der HPLC**

Flussrate	0,9 mL/min
Wellenlängen	230 nm, 254 nm
Eluent	A: Methanol, B: Phosphatpuffer (c = 0,01 mol/L, pH 7,4)
Gradientenprogramm	Start: 20 % A, 80 % B In 25 min auf 44 % A, 56 % B In 15 min auf 52 % A, 48 % B; dann halten
Temperatur	25°C



Abb. 5.1-1 zeigt ein Chromatogramm der untersuchten Substanzen.



**Abb. 5.1-1: HPLC/DAD – Chromatogramm der Standardmischung der Amino- / Nitrotoluole**

In Tab. 5.1-2 findet sich eine Zuordnung der Peaks des Chromatogramms aus Abb. 5.1-1

**Tab. 5.1-2: Zuordnung der Peaks des HPLC – Chromatogramms aus Abb. 5.1-1**

Peak-Nr.	t <sub>ret</sub> / min	Abkürzung	Name
1	2,44		Acetonitril
2	5,05	2,6DAT	2,6-Diaminotoluol
3	7,17	2,4DAT	2,4-Diaminotoluol
4	8,88	2,6DA4NT	2,6-Diamino-4-nitrotoluol
5	10,25	2,4DA6NT	2,4-Diamino-6-nitrotoluol
6	19,09	2AT	2-Aminotoluol
7	20,45	4AT	4-Aminotoluol
8	22,15	2A6NT	2-Amino-6-nitrotoluol
9	23,9	4A2NT	4-Amino-2-nitrotoluol
10	25,44	2A4NT	2-Amino-4-nitrotoluol
11	28,46	TNT	2,4,6-Trinitrotoluol
12	32,31	4A2,6DNT	4-Amino-2,6-dinitrotoluol
13	33,03	2A4,6DNT	2-Amino-4,6-dinitrotoluol
14	34	3,4DNT+2,6DNT	3,4-Dinitrotoluol 2,6-Dinitrotoluol
15	34,96	2,4DNT	2,4-Dinitrotoluol
16	38,68	2NT	2-Nitrotoluol
17	40,32	4NT	4-Nitrotoluol

Die Bestimmung der Konzentration der Sorptionslösungen (Kap. 5.4, S. 58) erfolgte mit einem verkürzten Messprogramm, da diese Lösungen nur eine Substanz enthielten und somit keine Trennung erforderlich war. Dabei entsprach die Peakfläche der Ausgangslösung vor der Sorption 100 %. Die Gleichgewichtskonzentration wurde dementsprechend über die kleinere Peakfläche ermittelt. Tab. 5.1-3 zeigt die veränderte Eluentzusammensetzung für die isokratische Messung von Einzelstofflösungen. Alle anderen Messbedingungen entsprechen denen für die Analyse von Gemischen.

Die Retentionszeiten der Substanzen, die einzeln gemessen wurden, sind in Tab. 5.1-4 aufgeführt.

**Tab. 5.1-3: Veränderte Messbedingungen für Einzelstofflösungen**

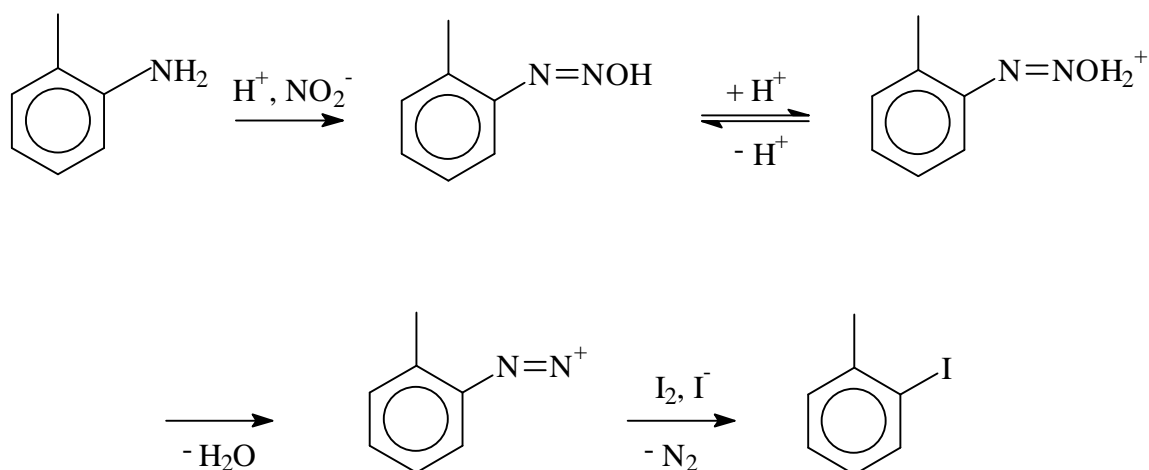
Flussrate	0,9 mL/min
Wellenlängen	230 nm, 254 nm
Eluent für 4NT und 2,6DNT	60 % Methanol 40 % Phosphatpuffer (c = 0,01 mol/L, pH 7,4)
Eluent für 2,4DNBS und 2,6DAT	40 % Methanol 60 % Phosphatpuffer (c = 0,01 mol/L, pH 7,4)
Temperatur	25°C

**Tab. 5.1-4: Retentionszeiten bei veränderten Meßbedingungen für Einzelstofflösungen**

Verbindung	t <sub>ret</sub> / min
4NT	6,95
2,6DNT	5,65
2,4DNBS	2,75
2,6DAT	3,43

### 5.1.2 Gaschromatographie

Zur Bestimmung der aromatischen Aminoverbindungen wurde ein Verfahren (82) angewendet, bei dem die Aminofunktion derivatisiert wird. Durch die Derivatisierung wurden die Amine der Gaschromatographie zugänglich gemacht. Dabei wurde die Aminogruppe durch Iod ersetzt. Das Reaktionsschema der Iodierung zeigt Abb. 5.1-2.



**Abb. 5.1-2: Schema der Iodierung aromatischer Amine am Beispiel von 2-Aminotoluol**

Versuchsvorschrift für die Iodierung:

1 mL der Probe wird mit 5 mL Wasser (Millipore) verdünnt, mit 200 µL Iodwasserstoffsäure (55 %, unstabilisiert) und 500 µL Natriumnitrit – Lösung ( $c = 10 \text{ g/L}$ ) versetzt. Nach einer Wartezeit von 20 min wurde 1 mL Amidosulfonsäure – Lösung ( $c = 50 \text{ g/L}$ ) zugesetzt und die Lösung 45 min geschüttelt. Anschließend wurde die Probe im 100°C heißen Wasserbad 5 min erhitzt und danach abgekühlt. Der Iod – Überschuß wurde mit 250 µL einer gesättigten Natriumsulfit – Lösung beseitigt und die Lösung mit 500 µL Natronlauge ( $c = 10 \text{ mol/L}$ ) alkalisiert. Die Derivate wurden mit 2 mL Hexan 15 min unter Schütteln extrahiert und die erhaltenen Extrakte mittels GC und Elektroneneinfang – Detektor (ECD) analysiert.

Das Chromatogramm einer Standardlösung aus 33 iodierten Referenzsubstanzen zeigt Abb. 5.1-3. Die Beschriftung der Peaks wird in Tab. 5.1-6 erklärt.

Für die Analyse mithilfe GC/ECD wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet:

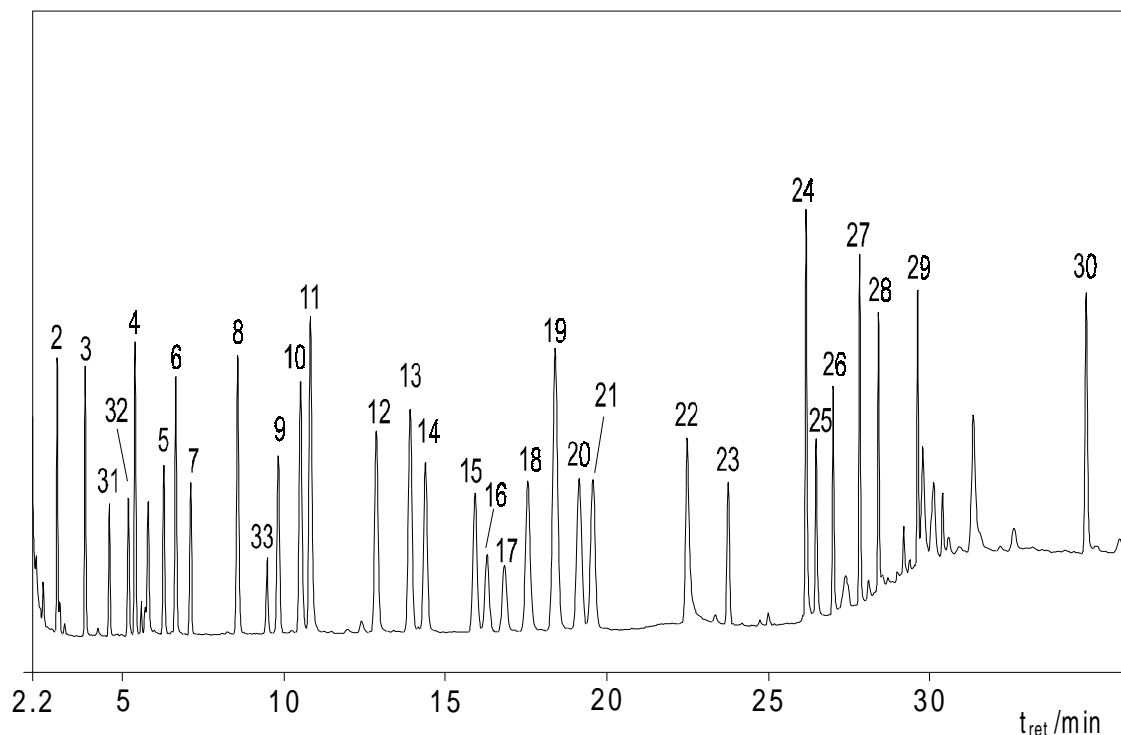
Start: 135°C – 20,5 min halten

mit 12,5°C/min auf 235°C heizen und 8,5 min halten

Injektor: 250°C

Säule: DB5

Signal/mV



**Abb. 5.1-3: GC/ECD – Chromatogramm einer Mischung aus 33 iodierten Referenzsubstanzen**

Die Auswertung der GC/ECD – Chromatogramme erfolgte nur durch Vergleich der Retentionszeiten aus dem Chromatogramm des Standards.

Zur Substanzidentifizierung wurden daher einige Realproben mittels GC/MS (massenspektrometrischer Detektor) analysiert. Hier wurde aufgrund einer anderen Säule (DB35 – MS) das Temperaturprogramm folgendermaßen optimiert:

**Tab. 5.1-5: Temperaturprogramm für die GC/MS – Messung**

Injektor	Start: 50°C mit 100°C/min auf 250°C heizen und 35 min halten
Split	Start: aus nach 5 min (bis Ende) Split auf; Verhältnis 1:20
Ofen	Start: 40°C, 4 min halten mit 50°C/min auf 120°C heizen und 20 min halten mit 12,5°C/min auf 245°C heizen und 5 min halten

Da von den untersuchten Verbindungen noch keine Massenspektren vorlagen, wurden zwölf zu erwartende Verbindungen einzeln derivatisiert und die Retentionszeiten und Spektren bestimmt. Die zum GC/ECD abweichenden Retentionszeiten sind in Tab. 5.1-6 mit aufgelistet. Die Massenspektren der einzeln derivatisierten Verbindungen sind in Kap. 9.3.2 aufgeführt.

**Tab. 5.1-6: Zuordnung der Peaks (Ausgangssubstanz und Derivat) des Chromatogramms in Abb. 5.1-3**

Peak-Nr. im Chroma- togramm	t <sub>ret</sub> / min des Derivates	abweichende t <sub>ret</sub> / min GC/MS	Substanz (Tab. 9.1-1)	Derivat
2	2,97		Anilin	Iodbenzol
3	3,84	13,80	2AT	2-Iodtoluol
3	3,84	13,48	3AT	3-Iodtoluol
3	3,84	13,91	4AT	4-Iodtoluol
4	5,38	19,38	26DMA	1-Iod-2,6-dimethylbenzol
5	6,27		2IPA	2-Isopropyl-1-iodbenzol
6	6,65		4C2MA	4-Chlor-1-iod-2-methylbenzol
7	7,10		2E6MA	2-Ethyl-1-iod-6-methylbenzol
8	8,56		3,4DCA	3,4-Dichlor-1-iodbenzol
9	9,83		1,3PDA	1,3-Diiodbenzol
10	10,52		3NA	1-Iod-3-nitrobenzol
11	10,82		4NA	1-Iod-4-nitrobenzol
12	12,86		3Cl4MOA	3-Chlor-1-iod-4-methoxybenzol
13	13,91	33,80	2A6NT	2-Iod-6-nitrotoluol
14	14,39		4A2NT	4-Iod-2-nitrotoluol
15	15,92	33,90	2,4DAT	2,4-Diiodtoluol
16	16,28	34,10	2,6DAT	2,6-Diiodtoluol
17	16,83		2A3NT	2-Iod-3-nitrotoluol
18	17,55	34,85	2A5NT	2-Iod-5-nitrotoluol
19	18,39	34,92	2A4NT	2-Iod-4-nitrotoluol
20	19,15		2NPA	2-Iodnaphthalin

Tab. 5.1-6, Fortsetzung

<b>Peak-Nr. im Chroma- togramm</b>	<b>t<sub>ret</sub> / min des Derivates</b>	<b>abweichende t<sub>ret</sub> / min GC/MS</b>	<b>Substanz (Tab. 9.1-1)</b>	<b>Derivat</b>
21	19,56		1NPA	1-Iodnaphthalin
22	22,48		2,6DNA	1-Iod-2,6-dinitrobenzol
23	23,76		2ABP	2-Iodbiphenyl
24	26,17		3,5DNA	1-Iod-3,5-dinitrobenzol
25	26,47	37,58	4A2,6DNT	4-Iod-2,6-dinitrotoluol
26	27,01		4ABP	4-Iodbiphenyl
27	27,83	38,88	2A4,6DNT	2-Iod-4,6-dinitrotoluol
28	28,42	39,19	2,4DA6NT	2,4-Diiod-6-nitrotoluol
29	29,62		2,6DA4NT	2,6-Diiod-4-nitrotoluol
30	34,84		Benzidin	4,4'-Diiodbiphenyl
31	4,65		4CNMA	4-Chlor-1-iodbenzol
32	5,25		3,5DMA	1-Iod-3,5-dimethylbenzol
33	9,60		2,6DEA	2,6-Diethyl-1-iodbenzol

## 5.2 *Entwicklung eines Trennprogramms mit graphitiertem Kohlenstoff als stationäre Phase*

Bisherige Trennungen der Amino- und Nitrotoluole erfolgten meist mit Säulenmaterialien, welche auf Silicagel basierten. In dieser Arbeit sollte poröser Graphit (PGC = porous graphitic carbon) als ein weiteres Säulenmaterial auf seine Trenneigenschaften für die genannten Verbindungen getestet werden. Dieses Säulenmaterial ist seit Ende der 80er Jahre unter anderem unter dem Handelsnamen Hypercarb erhältlich. Durch seine homogene völlig apolare Oberfläche ist poröser Graphit hervorragend für die Reversed – Phase – Chromatographie geeignet. Weitere Vorteile dieses Materials sind die hohe chemische Beständigkeit und seine große Druckbeständigkeit.

Für die Entwicklung des Trennprogramms wurde eine Fertigsäule mit den Dimensionen  $100 \times 3$  mm, gepackt mit Hypercarb – Material mit einer Partikelgröße von  $5 \mu\text{m}$  verwendet.

### 5.2.1 Untersuchte Substanzen

Die chromatographischen Eigenschaften wurden für die sprengstoffrelevanten Verbindungen untersucht, die in den Wasserproben der Tri – Halde auftreten können. Welche Verbindungen dort zu finden sind, wurde bereits in Kap. 3 beschrieben. Da PGC aufgrund seiner Eigenschaften besonders zur Trennung polarer aromatischer Verbindungen geeignet ist, könnte es hervorragend auf die sprengstoffrelevanten Verbindungen anwendbar sein. Es wurde das Retentionsverhalten von Aminotoluolen, Nitrotoluolen und Aminonitrotoluolen untersucht. Zusätzlich wurden auch einige Aminonitrobenzoesäuren und Aminotoluolsulfonsäuren verwendet.

### 5.2.2 Herstellen der Standardlösungen

Es wurden zunächst Stammlösungen mit einer Konzentration von etwa 1 g/L hergestellt. Dazu wurden von jeder Standardsubstanz ca. 25 mg in 25 mL Methanol gelöst.

Da die Konzentration der Stammlösungen mit  $c = 1$  g/L den linearen Arbeitsbereich der HPLC überschreitet, wurden die Lösungen verdünnt. Dazu wurden von jeder Stammlösung  $125 \mu\text{L}$  in einen 25 mL – Messkolben pipettiert und mit bidestillierten Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Die Standardlösungen hatten somit eine Konzentration von 5 mg/L.



Zur Herstellung von Standardgemischen wurde ebenso verfahren. Von jeder Lösung wurden 125 µL in einen 25 mL – Messkolben pipettiert und mit bidestillierten Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt.

### 5.2.3 Trennung mit Methanol/Puffer – Eluent

Es wurde zunächst der Eluent für eine Trennung an einer RP-18 – Phase übernommen und verschiedene Zusammensetzungen eines Methanol/Phosphatpuffer – Gemisches unter isokratischen Bedingungen getestet. Der Phosphatpuffer ( $c = 0,01 \text{ mol/L}$ ) hatte einen pH – Wert von 7,1.

Es wurden drei verschiedene Methanolgehalte (50 %, 70 % und 90 %) getestet. Es wurde jeweils unter isokratischen Bedingungen gemessen. Im Folgenden sind die übrigen Versuchsbedingungen aufgeführt (Tab. 5.2-1).

**Tab. 5.2-1: Messbedingungen für Trennung der Toluole mit Methanol/Puffer**

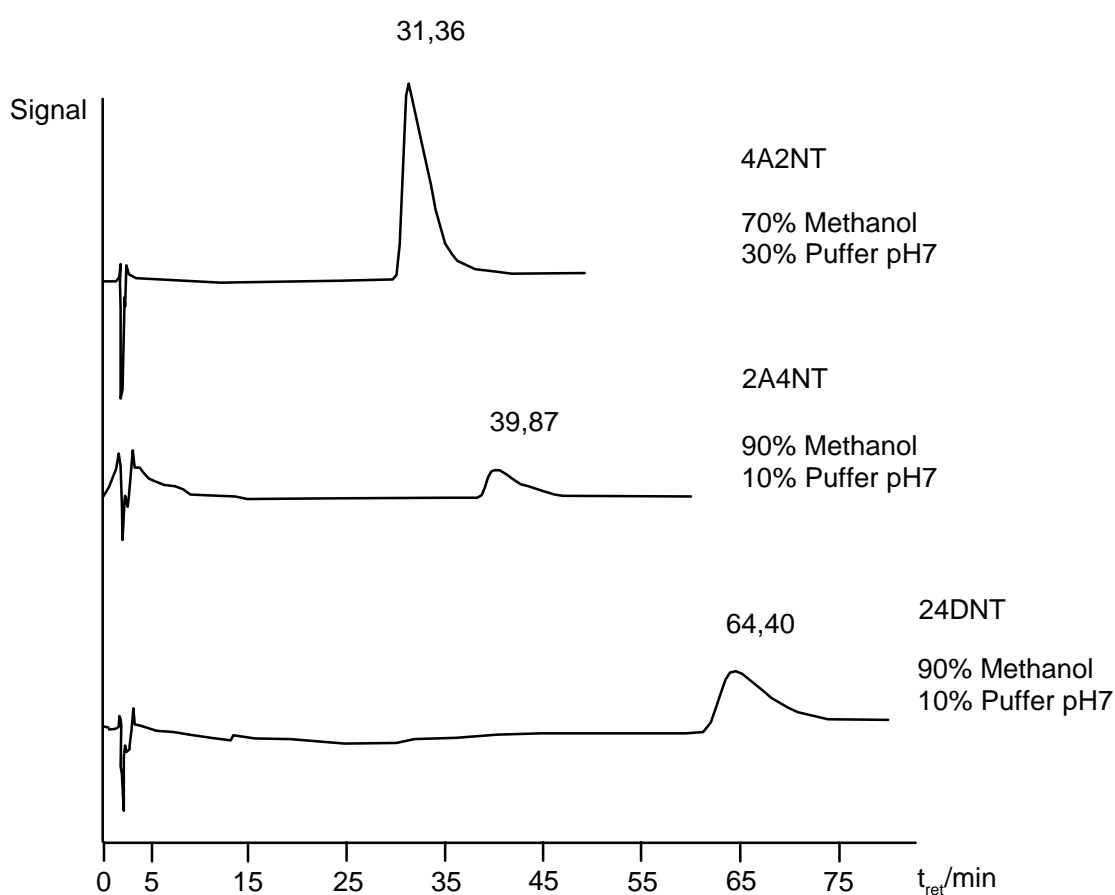
Flussrate	0,3 mL/min
Wellenlänge	230 nm
Eluentzusammensetzungen	Methanol 50% / 70% / 90% Puffer (pH 7,1) 50% / 30% / 10%
Temperatur	30°C
Injektionsvolumen	20 µL

Nach dem Einspritzen einzelner Verbindungen wurden lange Retentionszeiten und zum Teil sehr breite Peaks festgestellt. Einige Beispiele zeigen Abb. 5.2-1 und Tab. 5.2-2. Die Trennung der Toluole mit einem Methanol/Puffer – Gemisch wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

**Tab. 5.2-2: Retentionszeiten  $t_{\text{ret}}$ /min einiger Toluole für die Trennung mit Methanol/Puffer**

Substanz	50 % CH <sub>3</sub> OH	70 % CH <sub>3</sub> OH	90 % CH <sub>3</sub> OH
2-Aminotoluol	12,50	5,42	n
2-Amino-6-nitrotoluol	n	22,30	8,78
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	n	104,19	29,08
4-Nitrotoluol	n	n	15,07
2,4-Dinitrotoluol	n	n	64,40

n: nicht untersucht



**Abb. 5.2-1: Chromatogramme von 4A2NT, 2A4NT und 2,4DNT mit Methanol/Puffer als Laufmittel**

Es wurden außerdem einige Versuche mit Benzoesäuren durchgeführt. Dafür wurde ein Puffer mit pH 3 verwendet. Die Messbedingungen zeigt Tab. 5.2-3. Die Trennung der Aminobenzoe- und Toluolsulfonsäuren ist pH – Wert – abhängig. WAN et al. (30) stellten fest, dass die ionische Form bei einem pH – Wert über 6 nur sehr wenig retardiert wird und eine Trennung kaum möglich ist. Bei einem pH – Wert unter dem  $pK_S$  – Wert erfolgt eine

ausreichende Retention und eine hervorragende Trennung. Aus diesem Grund wurde für die Säuren ein Phosphatpuffer mit pH 3 ( $c = 0,01 \text{ mol/L}$ ) verwendet.

**Tab. 5.2-3: Messbedingungen für Trennung der Benzoesäuren mit Methanol/Puffer**

Flussrate	0,3 mL/min
Wellenlänge	230 nm
Eluentzusammensetzungen	Methanol 50% Puffer (pH 3) 50%
Temperatur	30°C
Injektionsvolumen	20 $\mu\text{L}$

Auch die untersuchten Benzoesäuren retardierten relativ lang unter den angegebenen Bedingungen. In Tab. 5.2-4 sind die Retentionszeiten und  $\text{pK}_\text{S}$  – Werte aufgeführt. Der pH – Wert des Puffers liegt mit 3 unter den  $\text{pK}_\text{S}$  – Werten der Carboxylgruppe, somit liegt diese nicht dissoziiert vor.

**Tab. 5.2-4: Retentionszeiten und  $\text{pK}_\text{S}$  – Werte der untersuchten Benzoesäuren**

Substanz	$t_{\text{ret}} / \text{min}$	$\text{pK}_\text{S}$ (Carboxylgruppe)
3,5-Diaminobenzoesäure	8,80	5,30 <sup>a</sup>
2-Aminobenzoesäure	3,87	4,95 <sup>a</sup>
4-Aminobenzoesäure	29,02	4,89 <sup>a</sup>
3-Nitrobenzoesäure	12,82	3,49 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> entnommen aus (83)

<sup>b</sup> entnommen aus (84)

Aufgrund der langen Retentionszeiten und breiten Peaks wurde die Eluentzusammensetzung geändert. Methanol, welches bisher für die Trennung der Toluole und Säuren wurde, wurde durch Acetonitril ersetzt (Kap 5.2.4).

### 5.2.4 Trennung mit Acetonitril/Puffer – Eluent

Es wurden zunächst unter isokratischen Bedingungen verschiedene Zusammensetzungen des Acetonitril/Puffer – Gemisches für einige Substanzen getestet. Für die Toluole wurde wieder ein Puffer mit pH 7 und für die Säuren ein Puffer mit pH 3 eingesetzt. Weiterhin wurde die Fließgeschwindigkeit von 0,3 mL/min auf 0,6 mL/min erhöht, was wegen des relativ niedrigen Druckes möglich war. Dies führt zu kürzeren Retentionszeiten und wirkt einer Peakverbreiterung entgegen. Mit Acetonitril als organischem Modifier wurden akzeptable Retentionszeiten erreicht, auch eine Peakverbreiterung wurde nicht beobachtet.

Die Toluole wurden im Allgemeinen länger retardiert, insbesondere wenn sie Nitrogruppen enthielten. Die Benzolsulfonsäuren wie auch die Toluolsulfonsäuren wurden hingegen kaum zurückgehalten. Die Retentionszeiten bei einem Acetonitrilanteil von 25 % lagen meist zwischen 1 und 2 min. Eine Trennung war hier kaum möglich.

In Tab. 5.2-5 sind die Messbedingungen für die Untersuchung der Benzoesäuren mit Acetonitril/Puffer – Gemischen aufgeführt. Es wurde zunächst unter isokratischen Bedingungen mit 35 % bzw. 50 % Acetonitril gemessen.

**Tab. 5.2-5: Messbedingungen für Trennung der Benzoesäuren mit Acetonitril/Puffer**

Flussrate	0,6 mL/min
Wellenlänge	230 nm
Eluentzusammensetzungen	Acetonitril      35% / 50% Puffer (pH 3)    65% / 50%
Temperatur	30°C
Injektionsvolumen	20 µL

Die Retentionszeiten, die unter isokratischen Messbedingungen erhalten wurden, sind in Tab. 5.2-6 aufgeführt. Bis auf 4-Nitrobenzoesäure wurden alle Verbindungen innerhalb von 13 min eluiert. Vergleicht man die Retentionszeiten der Monoaminobenzoesäuren miteinander, ist die hervorragende Trennung der Konstitutionsisomere zu erkennen.

**Tab. 5.2-6: Retentionszeiten  $t_{\text{ret}}$ /min einiger Benzoesäuren für die Trennung mit Acetonitril/Puffer**

Substanz	35 % Acetonitril	50 % Acetonitril
3,5-Diaminobenzoesäure	2,38	2,28
2-Aminobenzoesäure	12,42	6,24
3-Aminobenzoesäure	5,08	3,26
4-Aminobenzoesäure	8,10	4,35
2-Nitrobenzoesäure	5,03	3,23
4-Nitrobenzoesäure	n	25,51

n: nicht bestimmt

Um eine Trennung möglichst vieler Verbindungen in akzeptabler Zeit zu gewährleisten, wurden verschiedene Acetonitril/Puffer (pH3) – Gradienten getestet:

Gradient a: 0,6 mL/min

Start: 25 % Acetonitril, 75 % Puffer

in 25 min auf 40 % Acetonitril, 60 % Puffer

in 10 min auf 50 % Acetonitril, 50 % Puffer, dann konstant halten

Gradient b: 0,6 mL/min

Start: 25 % Acetonitril, 75 % Puffer

in 20 min auf 40 % Acetonitril, 60 % Puffer

in 5 min auf 50 % Acetonitril, 50 % Puffer, dann konstant halten

Gradient c: 0,7 mL/min

Start: 25 % Acetonitril, 75 % Puffer

in 20 min auf 43 % Acetonitril, 57 % Puffer

in 30 min auf 60 % Acetonitril, 40 % Puffer, dann konstant halten

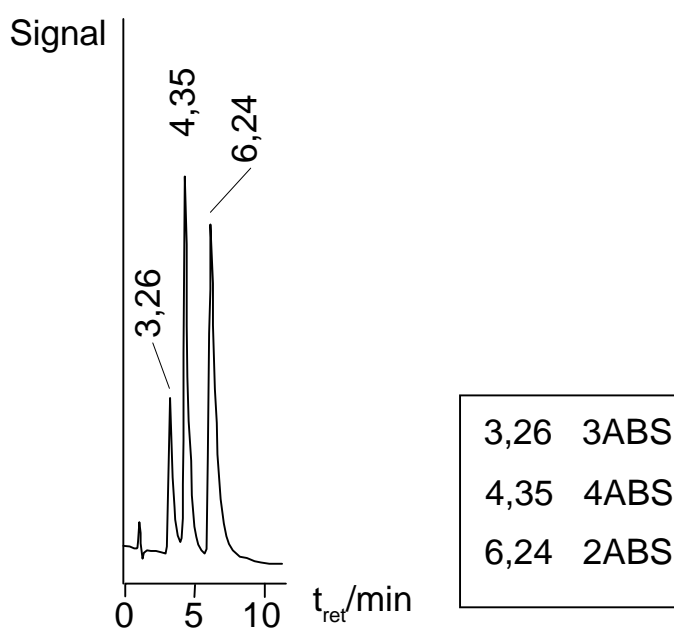
Die Retentionszeiten der Benzoesäuren für die chromatographischen Läufe mit Gradienten sind in Tab. 5.2-7 aufgeführt. Durch eine höhere Fließgeschwindigkeit und steileren Gradienten (Gradient c) konnten die Retentionszeiten deutlich verkürzt werden.

**Tab. 5.2-7: Retentionszeiten  $t_{\text{ret}}$ /min einiger Benzoesäuren für die Trennung mit Acetonitril/Puffer - Gradienten**

Substanz	0,6 mL/min Gradient a	0,6 mL/min Gradient b	0,7 mL/min Gradient c
2-Aminobenzoesäure	18,19	17,12	15,34
3-Aminobenzoesäure	7,82	8,22	7,27
4-Aminobenzoesäure	12,38	12,23	10,76
2-Nitrobenzoesäuren	6,14	6,05	5,52
3-Nitrobenzoesäuren	43,90	37,10	33,26
4-Nitrobenzoesäuren	47,84	40,10	34,91
5-Amino-2-nitrobenzoesäure	16,47	15,54	13,90
2,5-Diaminobenzoesäure	1,32	n	n
3,5- Diaminobenzoesäure	2,71	n	n

n: nicht bestimmt

Für die Mono – Aminobenzoesäuren ist ein deutlicher Unterschied in den Retentionszeiten zu erkennen. Abb. 5.2-2 zeigt ein Chromatogramm für die Trennung der drei Aminobenzoesäuren bei einer isokratischen Eluentzusammensetzung von 50 % Acetonitril und 50 % Puffer (pH 3) und einer Fließgeschwindigkeit von 0,6 mL/min.



**Abb. 5.2-2: Chromatogramm der Aminobenzoesäuren (Eluent: 50 %  $\text{CH}_3\text{CN}$  / 50 % Puffer (pH 3))**

Die Reihenfolge der Elution hängt ab von der Fähigkeit des Analyten Elektronenpaar Donor – Akzeptor Wechselwirkungen mit der Graphit – Oberfläche einzugehen (30). Folglich ist das Retentionsverhalten aromatischer Verbindungen abhängig von der  $\pi$ -Elektronenstruktur, die durch die Substituenten beeinflusst wird. Von den drei Isomeren wird die  $\pi$ -Elektronenstruktur bei 3ABS durch die meta – Stellung der Säure – Funktion bzw. Amino– Funktion am meisten negativ beeinflusst, daher ist die Wechselwirkung mit der Graphit – Oberfläche gering.

Auch die Retentionszeiten der Mono – Nitrobenzoesäuren liegen so weit auseinander, dass eine Trennung ohne Probleme möglich ist (Tab. 5.2-7). Jedoch sind die Retentionszeiten von 3NBS und 4NBS sehr ähnlich. Sie weisen ein ähnliches Retentionsverhalten auf.

Die Amino – bzw. Nitro – Toluole wurden im Allgemeinen länger retardiert. Der Eluent musste mindestens 50 % Acetonitril enthalten, um akzeptable Retentionszeiten zu erreichen. Waren Nitrogruppen anwesend, verlängerte sich die Retentionszeit. Für Nitrotoluole, insbesondere Dinitrotoluole wurden Eluenten mit einem Gehalt von mehr als 50 % Acetonitril verwendet. Um möglichst viele Verbindungen in einem Gemisch trennen zu können, wurde auch hier ein Lösungsmittel – Gradient verwendet:

Gradient zur Trennung der Toluole:

0,7 mL/min

Start 50 % Acetonitril, 50 % Puffer pH 7

in 40 min auf 90 % Acetonitril, 10 % Puffer pH 7

dann konstant halten

Es wurden zunächst die Standardlösungen der Einzelsubstanzen eingespritzt und die Retentionszeiten bestimmt (Tab. 5.2-8).

**Tab. 5.2-8: Retentionszeiten der Toluole für die Trennung mit Acetonitril/Puffer**

Substanz	$t_{\text{ret}}$ / min
2,6-Diaminotoluol	2,26
4-Aminotoluol	2,32
2-Aminotoluol	3,02
2-Nitrotoluol	10,55
2-Amino-6-nitrotoluol	11,62
2,4-Diaminonitrotoluol	12,31
4-Amino-2-nitrotoluol	15,30
4-Nitrotoluol	15,59
2,6-Dinitrotoluol	16,66
3,4-Dinitrotoluol	16,74
2-Amino-5-nitrotoluol	24,03
2-Amino-4-nitrotoluol	28,28
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	28,96
2,6-Diaminonitrotoluol	31,47
2,4-Dinitrotoluol	31,50
2,4,6-Trinitrotoluol	31,87
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	46,55

In Tab. 5.2-8 ist zu sehen, dass die Retentionszeiten einiger Substanzen nah beieinander liegen. Beim Einspritzen eines Gemisches aus den oben angegebenen Substanzen konnte keine vollständige Trennung erreicht werden. Folgende Verbindungen wurden koeluiert:

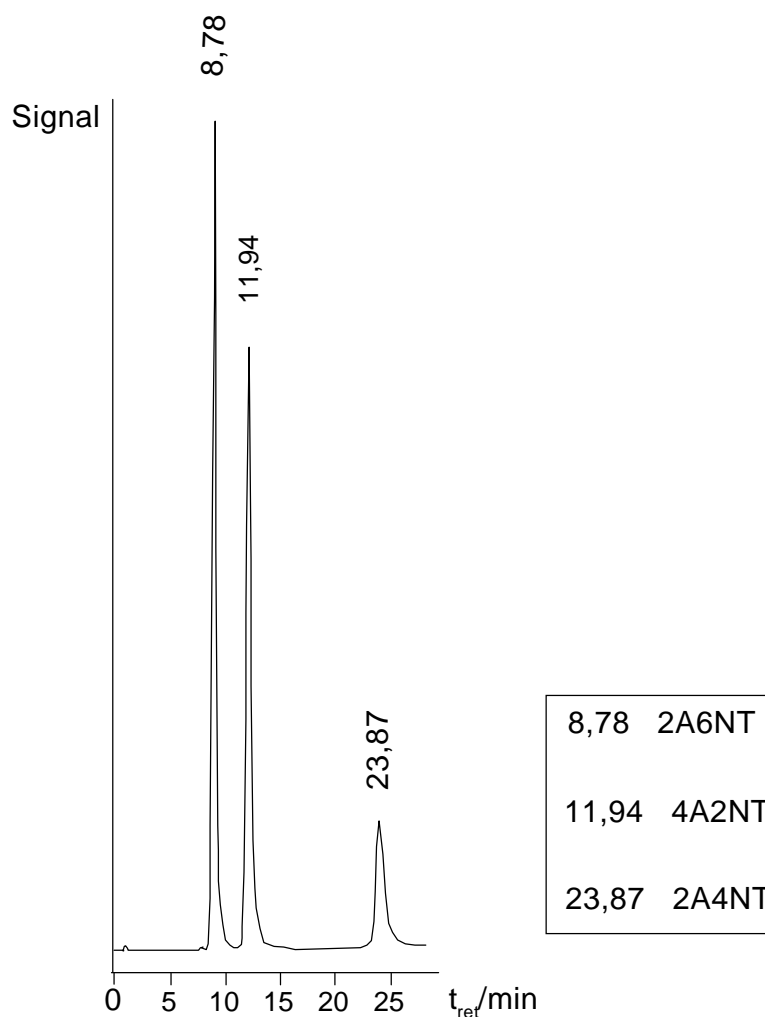
2,6DNT + 3,4DNT bei 17,91 min

2,6DANT + 2,4DNT + 2,4,6TNT bei 33,20 min

2A5NT + 2A4NT bei 24,52 min

2-Amino-5-nitrotoluol und 2-Amino-4-nitrotoluol sind in ihrer elektronischen Struktur so ähnlich, dass sie ein gleiches Retentionsverhalten aufweisen. Die anderen Isomere aus der Gruppe der Aminonitrotoluole konnten sehr gut getrennt werden (Abb. 5.2-3).





**Abb. 5.2-3: Chromatogramm der Aminonitrotoluole**

Aufgrund der hohen Polarisierbarkeit der  $\pi$ -Elektronen sind die dispersiven Wechselwirkungen besonders groß, wenn im Analytmolekül konjugierte  $\pi$ -Elektronen vorliegen. Hierbei spielt die Position und die Art der Substituenten am Ring eine wichtige Rolle.

Am Beispiel von 4A2NT und 2A4NT wird die unterschiedliche Auswirkung der funktionellen Gruppen deutlich. Die  $\text{NH}_2$  – und  $\text{NO}_2$  – Funktion wirken sich gegensätzlich auf das  $\pi$ -Elektronensystem aus. So ist  $-\text{NH}_2$  ein Elektronendonator,  $-\text{NO}_2$  ein Elektronenakzeptor. Abhängig von ihrer Stellung zur Methylgruppe wird die  $\pi$ -Elektronenstruktur unterschiedlich stark beeinflusst. Durch Vergleich der Retentionszeiten ist zu erkennen, dass 2A4NT besser mit der Graphitoberfläche wechselwirken kann als 4A2NT und somit später eluiert wird.

### 5.3 Untersuchung und Extraktion der Aktivkohle

#### 5.3.1 Allgemeine Angaben zur Aktivkohle

Im Rahmen dieser Arbeit wurde benutzte und unbenutzte Kohle untersucht. Vom Wasserwerk Marburg – Wehrda wurde gebrauchte und frische Aktivkohle bereitgestellt. Dabei handelt es sich um Bruchkohle der Firma Lurgi. Die technischen Daten der Kohle sind in Tab. 5.3-1 aufgeführt. Die Daten sind Angaben der Firma Lurgi.

**Tab. 5.3-1: Technische Daten der Aktivkohle der Firma Lurgi**

Kohleform	Bruchkohle
Härte (%)	90
Dichte (kg/cm <sup>3</sup> )	360
Iodzahl <sup>a</sup> (mg/g)	950
Innere Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	950
Herkunft	Olivenkerne
Aschegehalt (%) max.	10
Wassergehalt (%) max.	8
Körnung (mm)	0,5 – 2,5

<sup>a</sup> Iodzahl: aus wässriger Lösung sorbierte Iodmenge (Testverfahren speziell für Wasserreinigungskohlen)

Die gebrauchte Kohle war nach Auskunft des Wasserwerks Wehrda vom 25.7.96 bis 18.11.97 im Wasserwerk Wehrda im Einsatz zur Reinigung von ca. 486.000 m<sup>3</sup> Wasser.

Weiterhin wurde gebrauchte Aktivkohle aus der Aktivkohlefilteranlage in Stadtallendorf verwendet. Diese wurde vom oberen Ende des Filters abgeschöpft. Die Kohle war vom 17.12.96 bis 15.1.97 zur Reinigung des Drainage – Wassers im Einsatz. Weitere Angaben z.B. zur gereinigten Wassermenge wurden nicht gemacht. Die kürzere Einsatz – Zeit der Aktivkohle erklärt sich durch die viel höhere Belastung des Drainage – Wassers in Stadtallendorf, welches mit diesen Filtern gereinigt wurde.

Eine nähere Charakterisierung der Kohle erfolgte durch Bestimmung der Korngrößen (Kap. 5.3.2) und durch Gassorptionsmessungen (Kap.5.5).

### 5.3.2 Bestimmung der Korngrößen der verschiedenen Aktivkohlen

Ein wichtiger Parameter für das Sorptionsvermögen ist die Korngröße. Die frische Aktivkohle (Fa. Lurgi) und die gebrauchte Aktivkohle der Tri – Halde wurden gesiebt, gewaschen und anschließend erst im Trockengebläse 1 h bei 60°C und dann im Trockenschrank 24 h bei 100°C getrocknet.

Die einzelnen Fraktionen wurden gewogen und ihr Anteil an der vorher gewogenen Gesamtmenge berechnet. Die Differenz zu 100 % entsteht durch Verluste beim Waschen und Trocknen im Gebläse bzw. durch Anteile von Körnern < 0,2 mm, da letztere bei der Siebung nicht erfasst werden konnten. Die Korngrößenverteilung ist in Tab. 5.3-2 dargestellt.

**Tab. 5.3-2: Korngrößenverteilung der einzelnen Kohlen**

Korngröße / mm	Anteil / % (w/w) frische Aktivkohle (Wehrda)	Anteil / % (w/w) gebrauchte Aktivkohle (Stadtallendorf)
> 2	8,4	-
1 – 2	68	14
0,63 – 1	19	41
0,315 – 0,63	0,89	25
0,2 – 0,315	-	1,4

Die Kohle des Wasserwerks Wehrda besteht hauptsächlich aus Partikeln mit einem Durchmesser von 1 – 2 mm. Die Kohle aus Stadtallendorf besteht überwiegend aus kleineren Teilchen der Größe 0,63 – 1 mm.

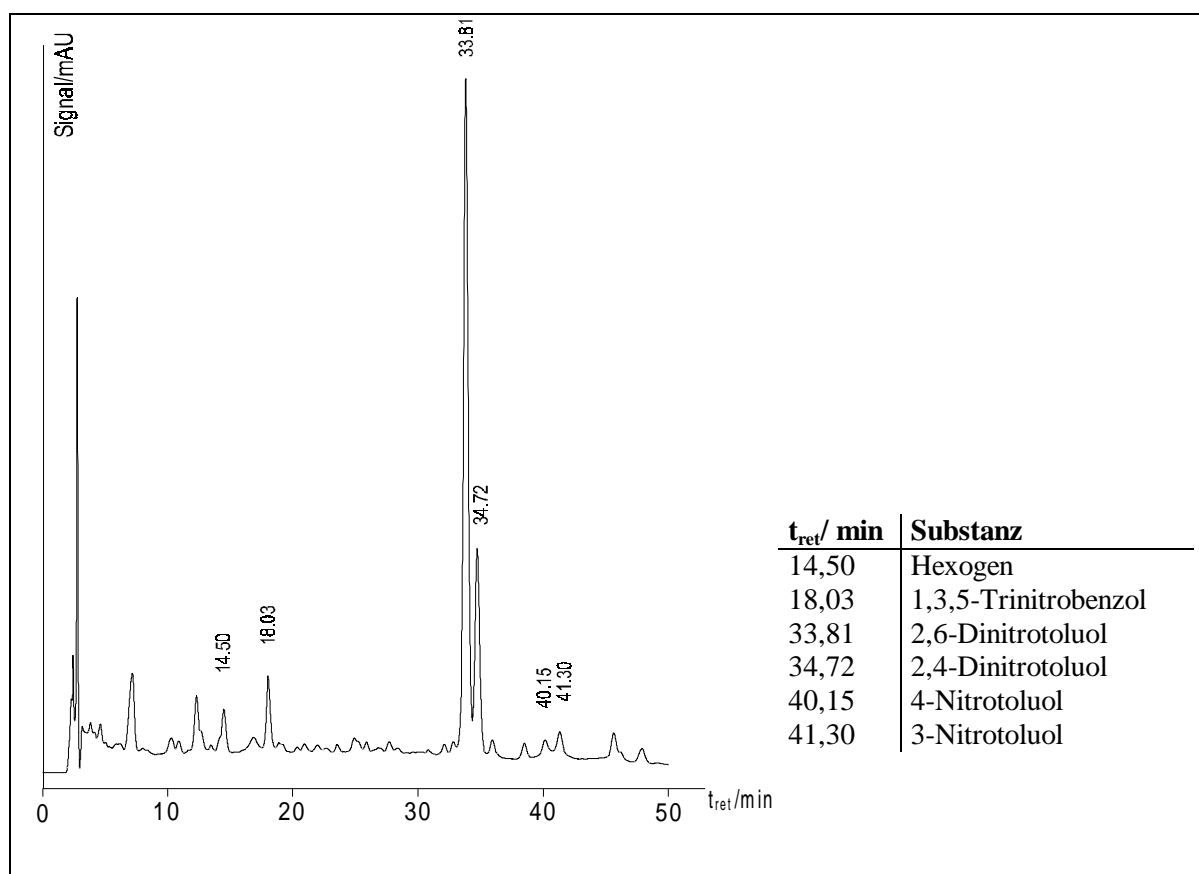
Untersuchungen zur Abhängigkeit der Sorption von der Partikelgröße zeigten, dass die Sorption bei kleinerer Korngröße zunimmt (53). Die Oberfläche, die zum Stoffaustausch zur Verfügung steht ist größer. In Kap. 5.4.5 konnte gezeigt werden, dass bei pulverisierter Kohle die Gleichgewichtseinstellung schneller erfolgt. Es ist somit zu erwarten, dass die Aktivkohle der Tri – Halde in Stadtallendorf im Vergleich zur Kohle aus Wehrda eine höhere Sorptionskapazität aufweisen wird.

### 5.3.3 Extraktion der Kohle aus der Aktivkohlefilteranlage in Stadtallendorf

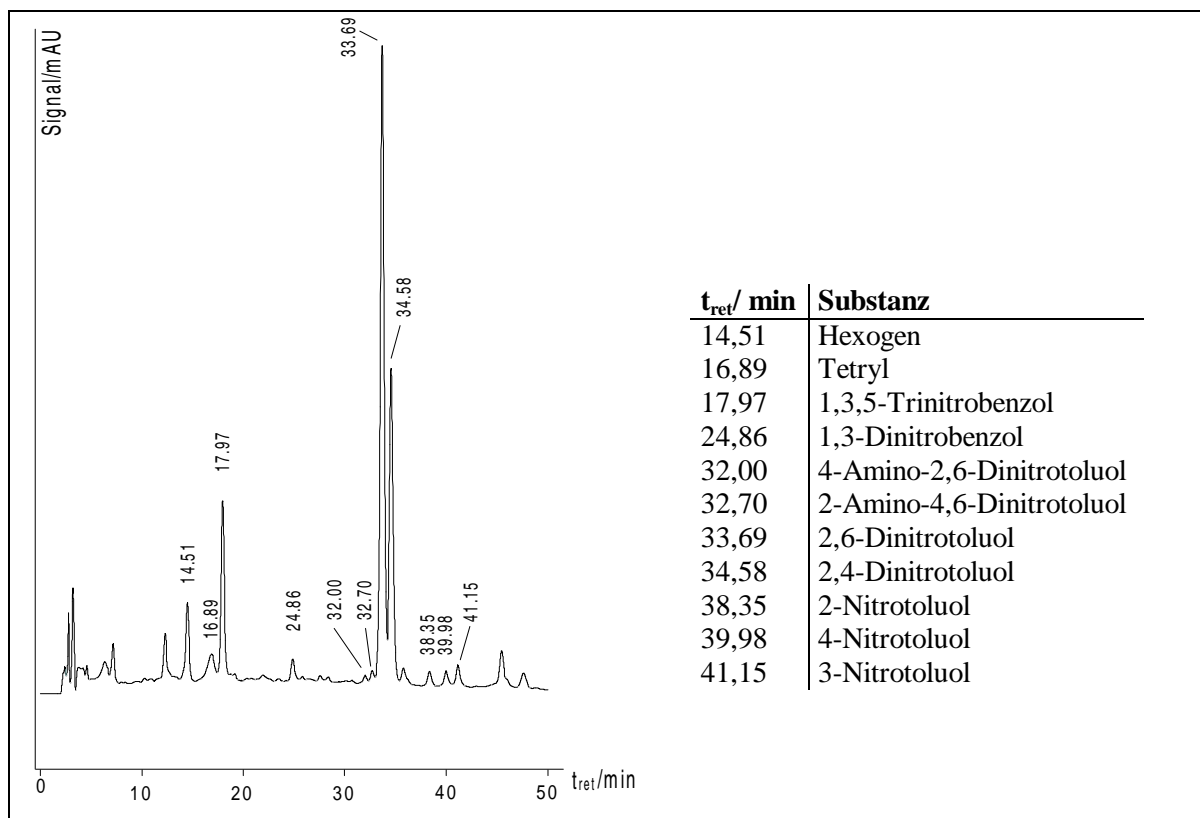
Die Aktivkohle der Filteranlage in Stadtallendorf wurde vom oberen Filter abgeschöpft. Die Kohle wurde anschließend bei 4°C gelagert.

Die gebrauchte Aktivkohle wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln extrahiert, um festzustellen, welche Analyten sich auf der Kohle angereichert haben. Extrahiert wurde dabei mit Methanol, mit Acetonitril bzw. mit Acetonitril, welchem Ammoniaklösung (25 %) beigelegt war.

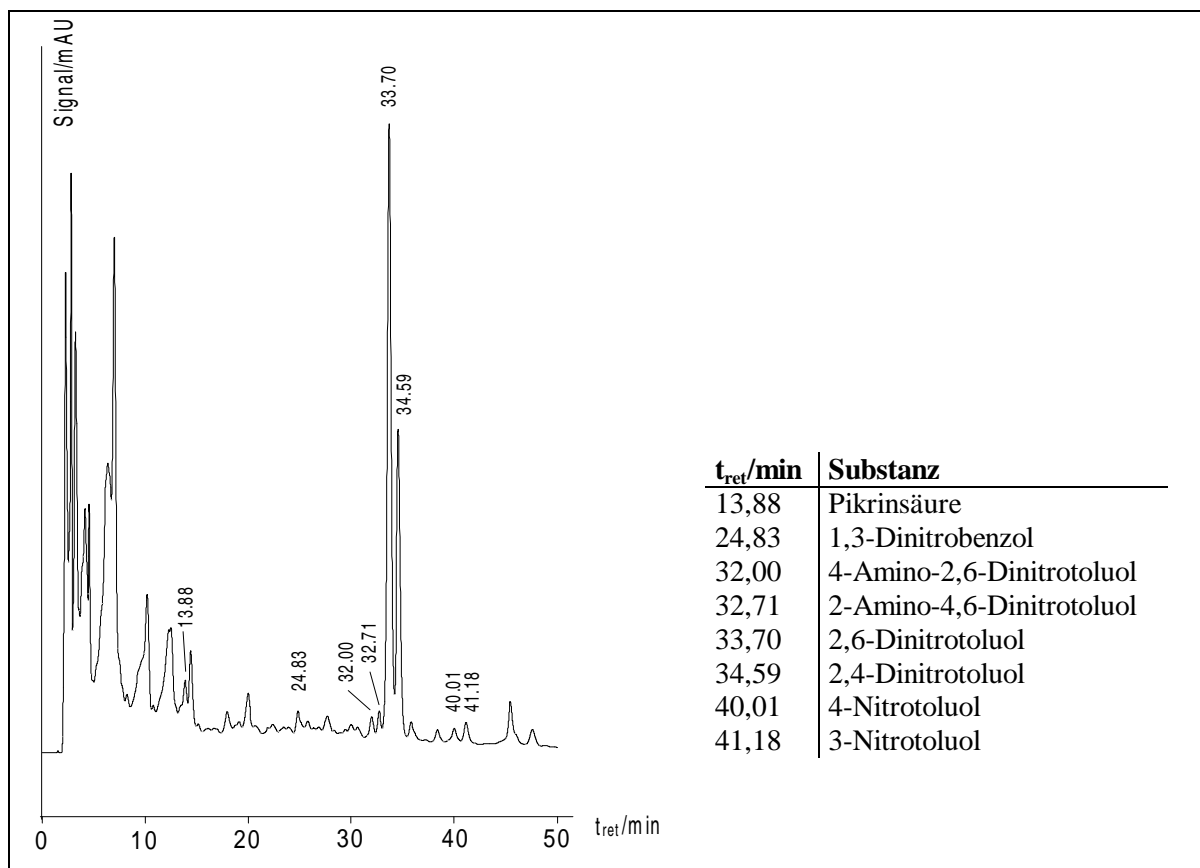
Zur Extraktion wurden jeweils ca. 4 g feuchte Aktivkohle (Trockengewicht s. Anhang) eingewogen und mit 20 mL Lösungsmittel 30 min im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurden die Suspensionen filtriert und das Filtrat mittels HPLC/DAD (Kap. 4.1.1) analysiert. Um die Extrakte auf Anwesenheit von Aminotoluolen zu überprüfen, erfolgte außerdem eine Iodierung und Analyse mithilfe GC/ECD bzw. GC/MS (Kap. 4.1.2). Im Folgenden sind die Chromatogramme und die identifizierten Verbindungen aufgeführt.



**Abb. 5.3-1: HPLC – Chromatogramm des Methanol-Extraktes**



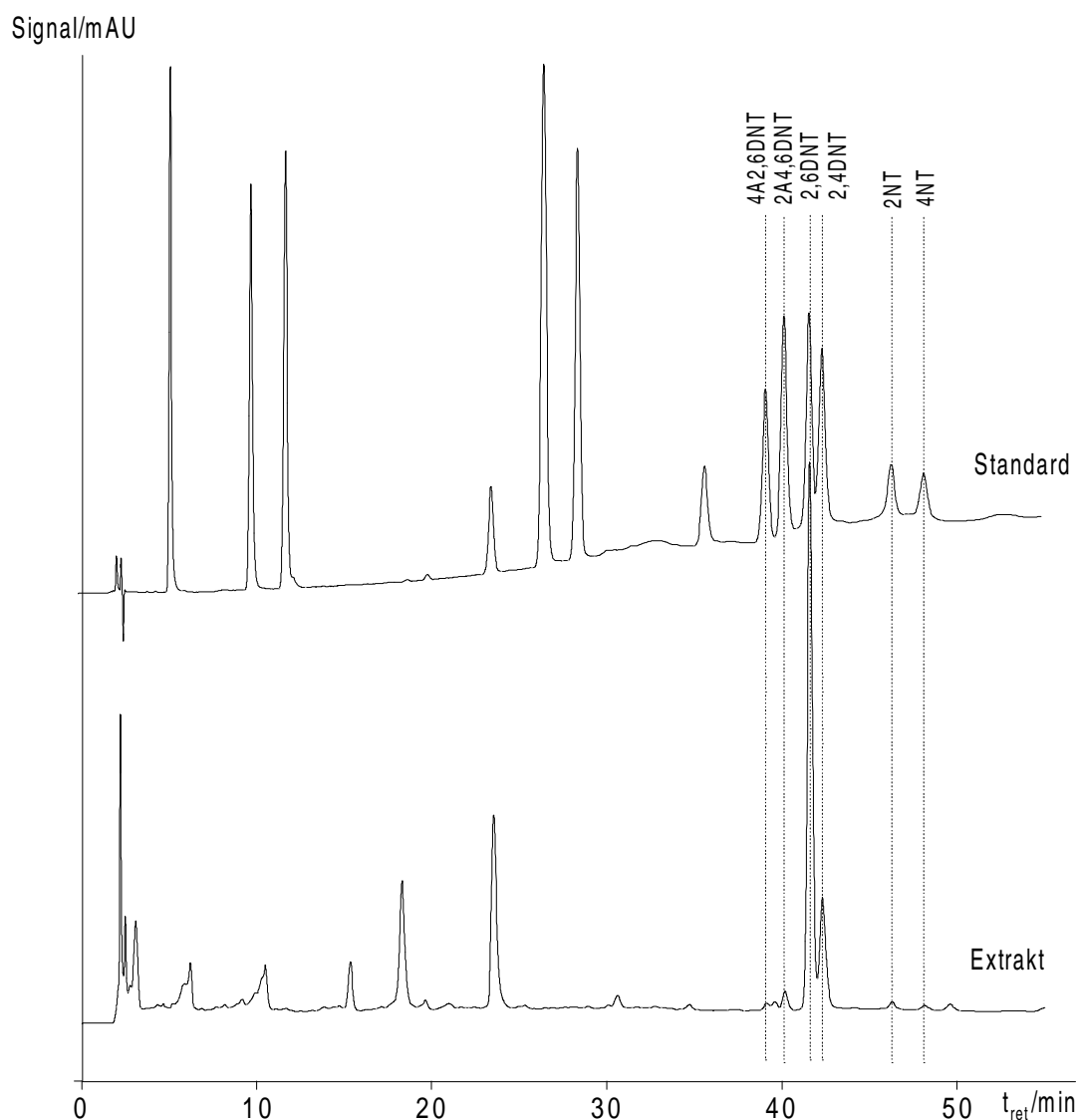
**Abb. 5.3-2: HPLC – Chromatogramm des Acetonitril-Extraktes**



**Abb. 5.3-3: HPLC – Chromatogramm des Acetonitril/Ammoniak-Extraktes**

Im Acetonitrilextrakt konnten die meisten Verbindungen identifiziert werden. In den anderen beiden Extrakten hatten die UV – Spektren der einzelnen Substanzen ein zu großes Untergrundrauschen, so dass eine Identifizierung vieler Peaks nicht möglich war. Alle drei Extrakte enthielten größere Mengen an 2,6-Dinitrotoluol. Weitere Verbindungen, die in größeren Mengen auf der Aktivkohle sorbiert wurden, waren 2,4-Dinitrotoluol und 1,3,5-Trinitrobenzol.

In Abb. 5.3-4 sind das Chromatogramm des HPLC – Standards (Kap. 5.1.1) und das Chromatogramm eines Acetonitril – Extraktes vergleichend dargestellt. Die identifizierten Verbindungen, die auch im Standard enthalten waren, sind markiert. Die Peaks zwischen 0 und 30 min konnten mittels ihrer Retentionszeiten bestimmten Verbindungen zugeordnet werden; eine Bestätigung durch Spektrenvergleich war jedoch nicht möglich.



**Abb. 5.3-4: Vergleich der HPLC – Chromatogramme des Standards und des Extraktes der Aktivkohle mit identifizierten Verbindungen (Markierung)**

Die Methanol- und Acetonitril-Extrakte wurden mithilfe der Festphasen-Extraktion (SPE = solid phase extraction) aufgereinigt. Ziel dieses Versuches war es, störende Verunreinigungen zu beseitigen und Verbindungen, die nur in geringer Konzentration enthalten waren, anzureichern.

Es wurden HR-P-Festphasen verwendet, die aus einem Styrol-Divinylbenzol-Kopolymer bestanden. Die Festphasenextraktionsröhrchen enthielten 200 mg Sorbens. Die Festphasen wurden mit 2 mL Methanol und 2 mL bidestilliertem Wasser konditioniert.

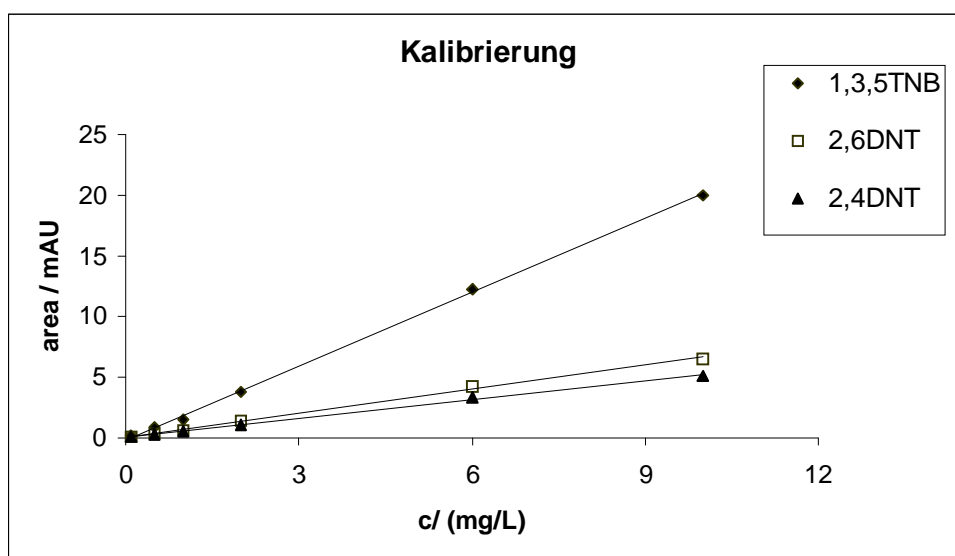
Von den Methanol- bzw. Acetonitril-Extrakten wurden je 10 mL abgenommen und mit 100 mL bidestilliertem Wasser verdünnt. Die verdünnten Extrakte wurden mit NaOH ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ) auf pH 9 gebracht und dann auf den konditionierten Festphasen angereichert. Die gelb gefärbten Abläufe wurden aufgefangen und am Rotationsverdampfer auf 4–6 mL eingengt. Die Festphasen wurden anschließend mit 2 mL bidestillierten Wasser gewaschen und 5 min im Vakuum getrocknet. Eluiert wurde mit 2 mL Methanol.

Die eingengten Abläufe und die Eluate wurden mithilfe von HPLC/DAD analysiert.

Die Chromatogramme der Abläufe zeigten nur sehr wenige Peaks; hier konnte keine der gesuchten Verbindungen nachgewiesen werden. In den Chromatogrammen der Eluate war ein Reinigungseffekt zu erkennen, da einige Störpeaks nicht mehr auftraten. Jedoch konnten auch hier keine zusätzlichen Verbindungen nachgewiesen werden.

Zur quantitativen Abschätzung der Belastung der Aktivkohle wurde eine weitgehend erschöpfende Extraktion durchgeführt. Dazu wurden ca. 4 g feuchte Aktivkohle mit 20 mL Acetonitril 30 min im Ultraschall-Bad behandelt. Die Prozedur wurde 4 mal wiederholt. Im fünften Extrakt konnten immer noch geringe Mengen von 2,6DNT, 2,4DNT und 1,3,5TNB nachgewiesen werden. Die Extraktion wurde hier abgebrochen und die Konzentration der einzelnen Verbindungen in den Extrakten mithilfe der folgenden Kalibrierung abgeschätzt.

Für die Kalibrierung wurden Standardlösungen mit sechs verschiedenen Konzentrationen zwischen 0,1 mg/L und 10 mg/L mit der HPLC gemessen. Für die Kalibriergerade wurde die erhaltene Peakfläche gegen die Konzentration aufgetragen (Abb. 5.3-5).



**Abb. 5.3-5: Kalibrierung für die Bestimmung mit der HPLC**

Die Auswertung der Kalibriergeraden mittels linearer Regression wurde mithilfe des Tabellenkalkulations – Programms EXCEL durchgeführt. Die Kenndaten der linearen Regression enthält Tab. 5.3-3.

**Tab. 5.3-3: Kenndaten der linearen Regression**

	1,3,5TNB	2,6DNT	2,4DNT
<b>Korrelationskoeffizient</b>	0,9997	0,9987	0,9988
<b>Steigung / (mAU·L/mg)</b>	2,0330	0,6604	0,5183
<b>Achsenabschnitt / mAU</b>	-0,2034	0,0532	0,0175
<b>Reststandardabweichung / mAU</b>	0,2362	0,1471	0,1130

Die Extrakte wurden ebenfalls mithilfe der HPLC analysiert und aus den Peakflächen mithilfe der Kenndaten der linearen Regression die Konzentrationen berechnet. Unter Berücksichtigung der eingewogenen Menge feuchter Aktivkohle und dem bestimmten Trockengewicht der Aktivkohle (Kap. 9.3.1) wurde die Belastung berechnet.

Folglich enthielt die Aktivkohle aus der Filteranlage der Tri – Halde in Stadtallendorf ca. 3,5 mg 2,6DNT, 1,4 mg 2,4DNT und 1 mg 1,3,5TNB pro 1 g trockene Kohle.

Das Acetonitrilextrakt wurde außerdem einer Iodierung unterzogen (Kap. 5.1.2) und anschließend ein GC/ECD – Chromatogramm aufgenommen. Auf diese Weise sollten die

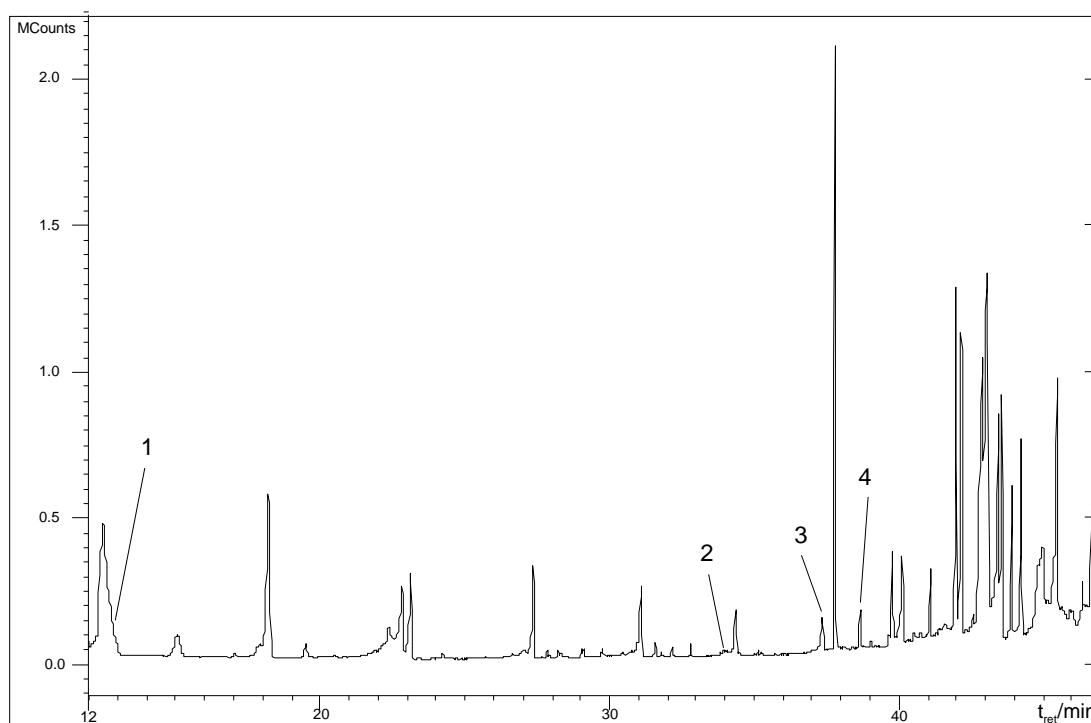


Aminotoluole identifiziert werden, die mit HPLC/DAD noch nicht gefunden werden konnten.

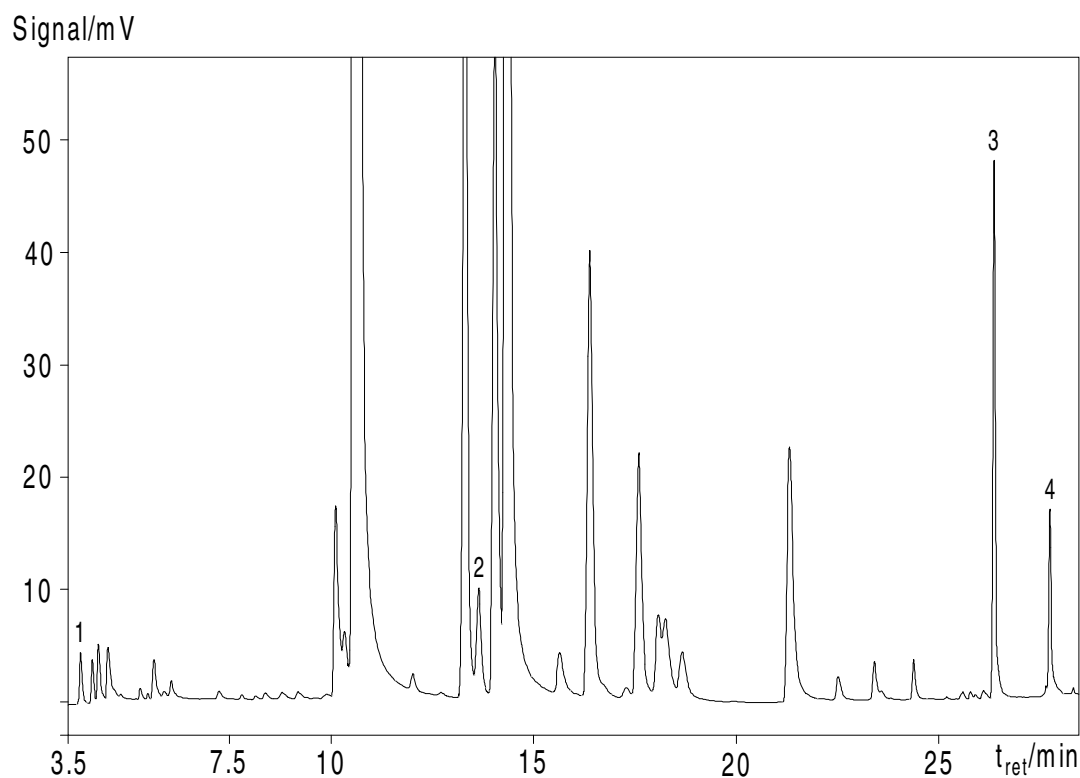
Die Identifizierung der Verbindungen erfolgte bei der Detektion mit ECD vorerst nach den Retentionszeiten. Eine endgültige Identifizierung fand durch eine weitere Analyse mittels MS – Detektion statt. Die so nachgewiesenen Verbindungen sind in den Chromatogrammen in Abb. 5.3-6 und Abb. 5.3-7 markiert. Die Beschriftung der Peaks ist in Tab. 5.3-4 erklärt.

**Tab. 5.3-4: Substanzen, die mithilfe GC/MS identifiziert wurden**

Peak – Nr.	$t_{\text{ret}}$ / min (GC/MS)	$t_{\text{ret}}$ / min (GC/ECD)	Substanz
1	13,08	3,83	2 – Aminotoluol
2	33,80	13,65	2 – Amino – 6 – nitrotoluol
3	37,38	26,37	4 – Amino – 2,6 – dinitrotoluol
4	38,65	27,74	2 – Amino – 4,6 – dinitrotoluol



**Abb. 5.3-6: GC/MS – Chromatogramm des Acetonitril – Extraktes nach Derivatisierung**



**Abb. 5.3-7: GC/ECD – Chromatogramm des derivatisierten Acetonitril - Extraktes**

Im Folgenden sind nochmal alle Verbindungen, die auf der Aktivkohle gefunden wurden, aufgeführt:

2-Aminotoluol

2-Amino-6-nitrotoluol

4-Amino-2,6-dinitrotoluol

2-Amino-4,6-dinitrotoluol

2-Nitrotoluol

3-Nitrotoluol

4-Nitrotoluol

2,6-Dinitrotoluol

2,4-Dinitrotoluol

1,3-Dinitrobenzol

1,3,5-Trinitrobenzol

Hexogen (Cyclo-1,3,5-trimethylen-2,4,6-trinitramin)

Tetryl (Tetranitromethylanilin)

Pikrinsäure (2,4,6-Trinitrophenol)

Ausgehend von diesem Ergebnis wurden einzelne Verbindungen ausgewählt und mit diesen Sorptionsuntersuchungen durchgeführt (Kap. 5.4), um ihr Verhalten auf der Aktivkohle zu untersuchen. Ausgewählt wurden 2,6-Dinitrotoluol und 4-Nitrotoluol sowie als polarere Substanzen 2,6-Diaminotoluol und 2,4-Dinitrobenzoesäure.

#### 5.3.4 Extraktion der Aktivkohle aus dem Wasserwerk Marburg – Wehrda

Da bei der Aktivkohle aus Stadtallendorf die Extraktion mit Acetonitril am erfolgreichsten war, wurde auch die gebrauchte Aktivkohle des Wasserwerks Wehrda auf diese Weise extrahiert. Es wurden ca. 5 g Aktivkohle eingewogen und mit 10 mL Acetonitril 30 min im Ultraschallbad extrahiert. In dem Extrakt konnten keine Verbindungen nachgewiesen werden.

## 5.4 Sorptionsuntersuchungen aus wässriger Lösung

Zur näheren Charakterisierung der Aktivkohle und der Sorbate wurden verschiedene Sorptionsversuche durchgeführt. Zum einen wurden Experimente zur Gleichgewichtseinstellung durchgeführt, zum anderen wurden Sorptionsisothermen aufgenommen. Somit konnten Parameter bestimmt werden, die über die Sorption der Analytmoleküle an der Aktivkohle Auskunft geben.

Alle Sorptionsuntersuchungen wurden in 24 mL – Glas – Vials, die mit einer Teflon-Schraubkappe verschlossen waren, durchgeführt. Das Gesamtvolumen an Suspension betrug während der Sorptionsuntersuchungen 20 mL. Sämtliche Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Sorbatlösungen wurden vor jeder Versuchsreihe frisch hergestellt. Diesen Lösungen wurde zur Verhinderung mikrobiellen Wachstums Natriumazid zugesetzt.

Zunächst wurden einige Vorversuche mit 4-Nitrotoluol durchgeführt, um die optimalen Bedingungen zur Aufnahme von Sorptionsisothermen zu finden. Dabei wurde auch die Dauer bis zur Gleichgewichtseinstellung bestimmt, indem die Sorption in Abhängigkeit von der Zeit gemessen wurde. Aus diesen Vorversuchen ergaben sich die Bedingungen für die Aufnahme der Sorptionsisothermen.

### 5.4.1 Vorversuche

Mit der Verbindung 4-Nitrotoluol wurden zunächst einige Sorptionsversuche unternommen, um die Sorptionskapazität der Aktivkohle und die optimalen Bedingungen zur Aufnahme einer Sorptionsisotherme zu bestimmen.

Es wurden Batch – Versuche durchgeführt mit 20 mL Lösung, wobei die Konzentration des Sorbats und die Menge der Aktivkohle variiert wurden. Begonnen wurde mit einer Konzentration von 5 mg/L 4-Nitrotoluol an 100 mg Aktivkohle. Die sorbierte Menge wurde bestimmt, indem die Konzentration der überstehenden Lösung ermittelt wurde. Durch Differenzbildung zur Ausgangskonzentration wurde berechnet, wieviel Prozent des Analyten sorbiert wurden. Nach einer Stunde Sorptionszeit im Schüttler bei Raumtemperatur (25°C) wurden bis zu 98 % der Verbindung sorbiert (Tab. 5.4-1). Daraus ist zu schließen, daß die maximale Kapazität der Aktivkohle noch nicht erreicht ist. Die Konzentration wurde weiter erhöht bis auf 300 mg/L. Hierbei wurden nach 2 h immer noch

bis zu 98 % sorbiert. Schließlich wurde die Konzentration auf 500 mg/L erhöht und die Menge an Aktivkohle auf 50 mg pro Vial herabgesetzt. Unter diesen Versuchsbedingungen wurden nach eineinhalb Stunden ca. 70 % des 4-Nitrotoluols sorbiert. Die Ergebnisse der beschriebenen Sorptionsversuche sind in Tab. 5.4-1 zusammengefasst.

**Tab. 5.4-1: Ergebnisse der ersten Sorptionsversuche**

m <sub>Aktivkohle</sub> / mg	c <sub>4NT</sub> / (mg/L)	Sorptionszeit t/ min	Sorbierte Menge / %
100	5	120	98
100	140	60	86
100	300	120	98
50	500	90	70

Weiterhin wurden Versuche mit 2,6-Dinitrotoluol durchgeführt. Hierbei ergaben sich ähnliche Versuchsbedingungen. Da mit 100 mg Aktivkohle in allen Fällen annähernd vollständige Sorption beobachtet wurde, wurde die Menge für die Sorptionsversuche auf 50 mg verringert. Daraus folgend wurden alle weiteren Sorptionsuntersuchungen mit 50 mg (pro 20 mL Probelösung) Aktivkohle durchgeführt. Die maximale Konzentration, in der die Verbindungen eingesetzt wurden, betrug 500 mg/L.

#### 5.4.2 Gleichgewichtseinstellung bei der Sorption

Die Dauer bis zur Einstellung des Sorptionsgleichgewichts wurde untersucht, indem die Sorption aus wässriger Lösung zeitlich verfolgt wurde. Dazu wurde in bestimmten Zeitabständen die Konzentration der überstehenden Lösung mittels HPLC/UV ermittelt. Dazu wurden jedesmal 500 µL von der überstehenden Lösung abpipettiert. Die sorbierte Menge  $n_{\text{sorb}}$  zum Zeitpunkt  $t$  wurde mit folgender Formel berechnet:

$$n_{\text{sorb}} = \frac{V}{m_{\text{AK}}} (c_0 - c_t) \quad [15]$$

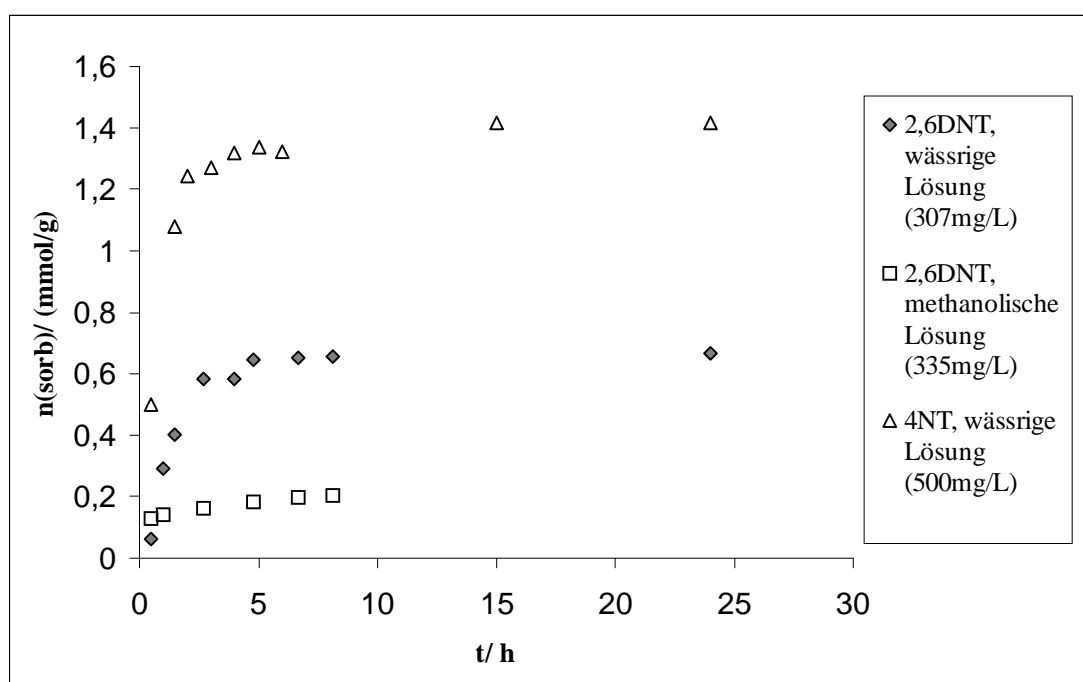
Dabei ist  $V$  das Volumen der Lösung,  $m_{\text{AK}}$  die eingesetzte Masse an Aktivkohle,  $c_0$  die Ausgangskonzentration und  $c_t$  die Konzentration zum Zeitpunkt  $t$ .

Die eingesetzten Lösungen hatten eine Ausgangskonzentration von ca. 300 mg/L bzw. 500 mg/L. Die genauen Konzentrationen sind in den Abb. 5.4-1 und 5.4-2 angegeben. Da

2,6-Dinitrotoluol und 4-Nitrotoluol eine geringe Wasserlöslichkeit besitzen, musste den Lösungen 10 % Methanol zugesetzt werden. Aus diesem Grund wurde zusätzlich der Einfluß des Methanols auf die Sorption des 2,6-Dinitrotoluols untersucht, indem die Sorptionsrate aus methanolischer Lösung bestimmt wurde. Tab. 5.4-2 zeigt die Versuchsbedingungen. Die Konzentrationen sind in Abb. 5.4-1 angegeben.

**Tab. 5.4-2: Versuchsbedingungen für die Bestimmung der Sorptionsrate**

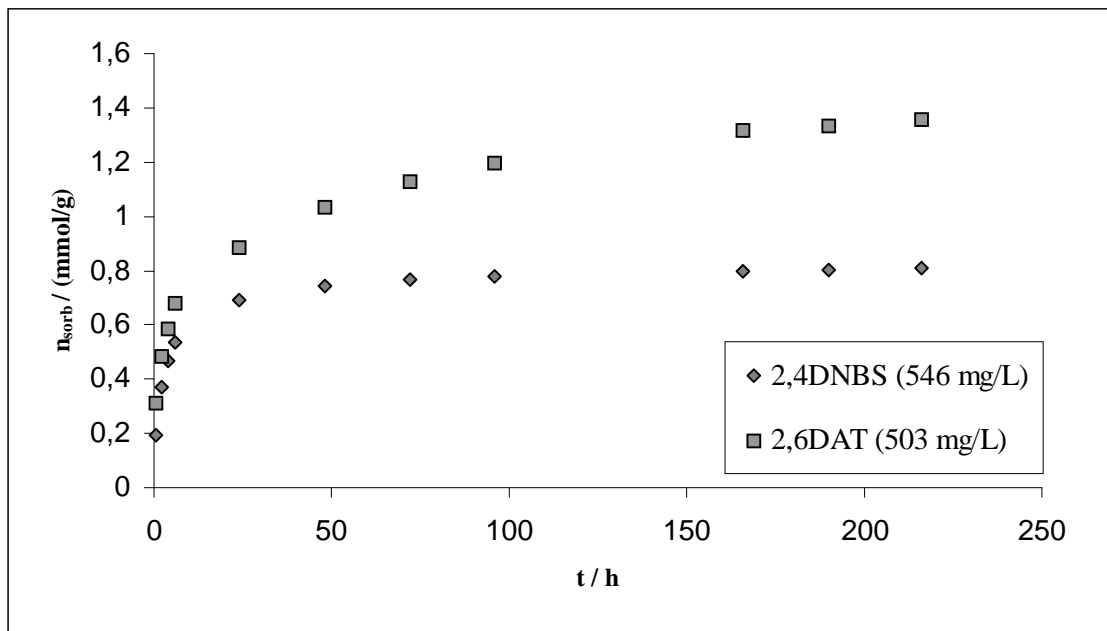
Versuchsgefäß	24 mL Glas – Vial
Einwaage an Aktivkohle	ca. 50 mg
Probelösung	20 mL
Schütteln bei Raumtemperatur	



**Abb. 5.4-1: Zeitlicher Verlauf der Sorption von 4NT und 2,6DNT**

Die Kurvenverläufe von 4-Nitrotoluol und 2,6-Dinitrotoluol (Abb. 5.4-1) zeigen eine anfängliche schnelle Sorption, bei der 80–90 % der Stoffmenge sorbiert werden, die im Gleichgewichtszustand an der festen Phase haften werden. Aus methanolischer Lösung wurde wesentlich weniger 2,6-Dinitrotoluol sorbiert als aus wässriger Lösung. Das liegt zum einen an der stärkeren Wechselwirkung des 2,6-Dinitrotoluol mit Methanol als mit Wasser, zum anderen an der konkurrierenden Sorption des Methanols.

Die Sorption der polareren Substanzen 2,4-Dinitrobenzoesäure und 2,6-Diaminotoluol an Aktivkohle erfolgte sehr viel langsamer. Wie in Abb. 5.4-2 zu sehen ist, stellte sich das Gleichgewicht für 2,6-Diaminotoluol erst nach einer Woche ein, während die Gleichgewichtszustand für 2,4-Dinitrobenzoesäure bereits nach ca. 4 Tagen erreicht war.



**Abb. 5.4-2: Zeitlicher Verlauf der Sorption von 2,6DAT und 2,4DNBS**

Auch hier ist eine anfänglich schnelle Sorption zu beobachten, wobei das Gleichgewicht für 2,4-Dinitrobenzoesäure schneller erreicht ist als für 2,6-Diaminotoluol. Da 2,4-Dinitrobenzoesäure in wässriger Lösung teilweise dissoziiert vorliegt, ist zu vermuten, dass es über Wasserstoffbrückenbindungen leichter durch den äußeren Flüssigkeitsfilm diffundieren kann und in den Poren ebenfalls eine größere Mobilität erreicht. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist ferner abhängig von der Ausgangskonzentration. Je größer die Ausgangskonzentration ist, umso schneller erfolgt ein Massenübergang.

Für die Anwendung auf die Aktivkohlefilterung ist zu schlussfolgern, dass das Diaminotoluol schneller durchbrechen wird, da die Kontaktzeit im fließenden System sehr begrenzt ist und kein Gleichgewichtszustand erreicht wird.

### 5.4.3 Sorptionsisothermen

Zur Aufnahme der Sorptionsisothermen wurden in 24 mL – Vials je ca. 50 mg Aktivkohle eingewogen. Dazu wurden jeweils 20 mL Probelösung gegeben. Die Analyten wurden in bidestilliertem Wasser gelöst. 4-Nitrotoluol und 2,6-Dinitrotoluol wurden zuerst in einer geringen Menge Methanol gelöst und anschließend mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt, so dass die Lösung einen Methanolanteil von 10 % hatte. Durch den Anteil an Methanol konnten die beiden Verbindungen über einen größeren Konzentrationsbereich untersucht werden. Hier sollte der Einfluss des Methanols berücksichtigt werden (Kap. 5.4.2, S. 59), durch das es zu anderen Ergebnissen führen wird, als bei der Verwendung von reinem Wasser.

Die Vials wurden 24 h bzw. 1 Woche (2,4DNBS, 2,6DAT) geschüttelt. Anschließend wurde die Gleichgewichts – Konzentration der überstehenden Lösung mit HPLC/UV bestimmt (Kap. 5.1.1, S. 30). Aus der Differenz der bekannten Ausgangskonzentration und der bestimmten Gleichgewichtskonzentration und anschließendem Bezug auf die eingesetzte Masse an Aktivkohle wurde die sorbierte Menge  $n_{\text{sorb}}$  bestimmt.

Die Sorptionsisothermen wurden graphisch dargestellt, indem die sorbierte Stoffmenge pro 1 g Aktivkohle gegen die Gleichgewichts – Konzentration der überstehenden Lösung aufgetragen wurde (Abb. 5.4-3 - Abb. 5.4-6). Die Ausgleichskurven sind die nach Langmuir berechneten Sorptionsisothermen, da die Auswertung nach Langmuir die beste Korrelation ergab (Kap. 5.4.4.1, S. 65). Für die Berechnung wurden die Langmuirkonstanten  $N_{\text{max,L}}$  und  $k_L$  eingesetzt, die in Kap. 5.4.4.1 ermittelt wurden.



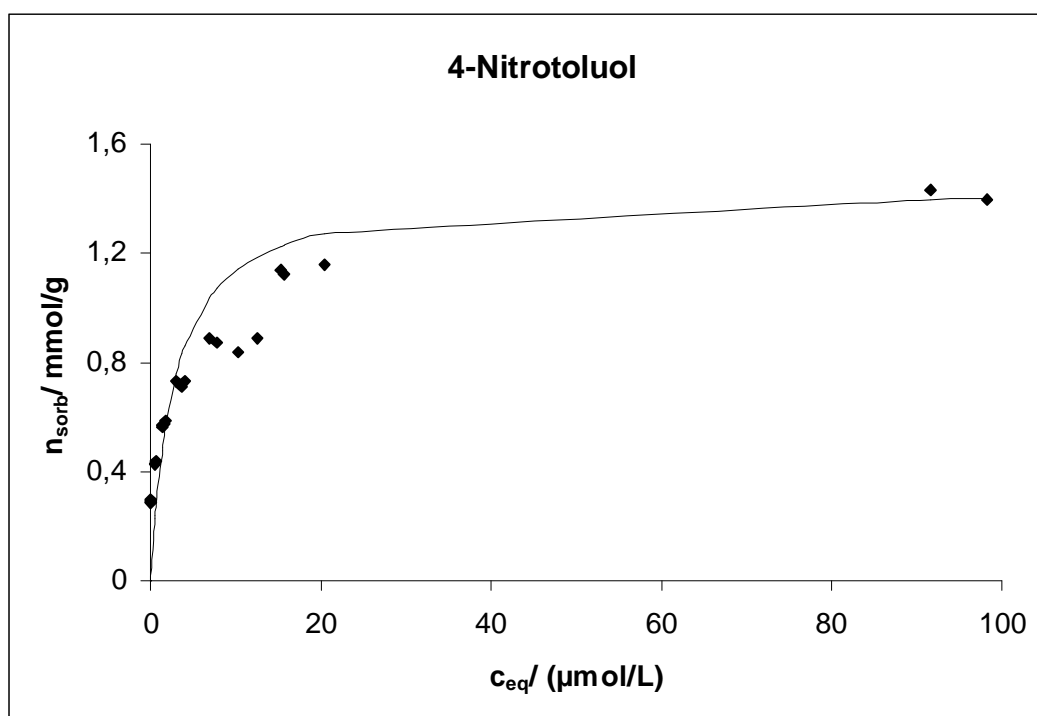


Abb. 5.4-3: Sorptionsisotherme von 4NT

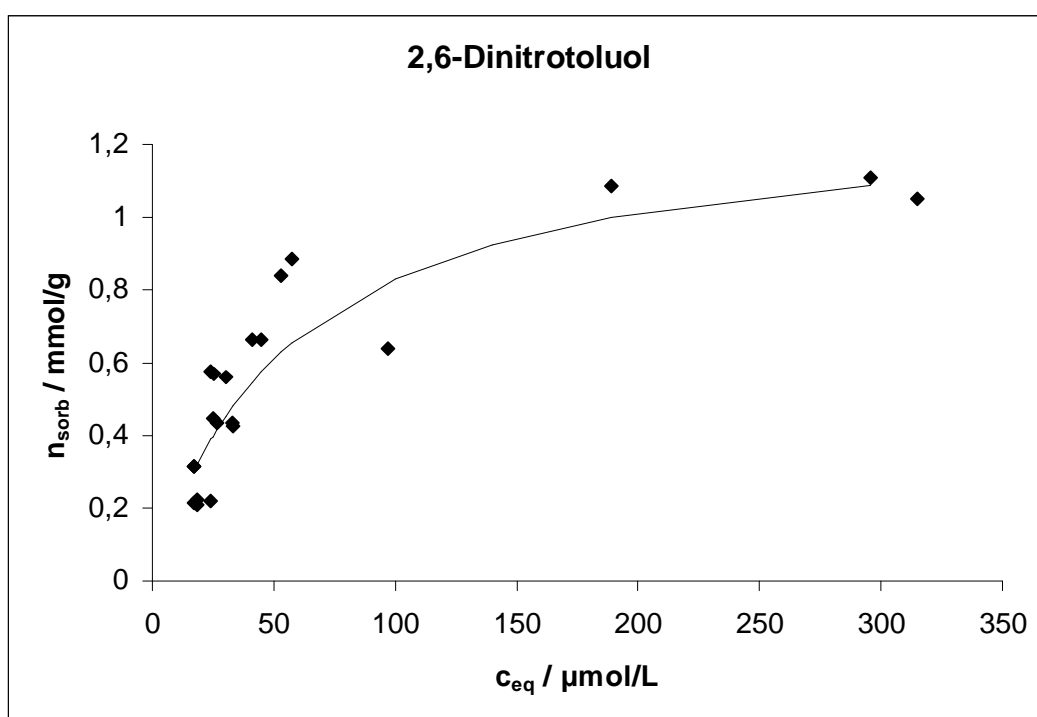


Abb. 5.4-4: Sorptionsisotherme von 2,6DNT

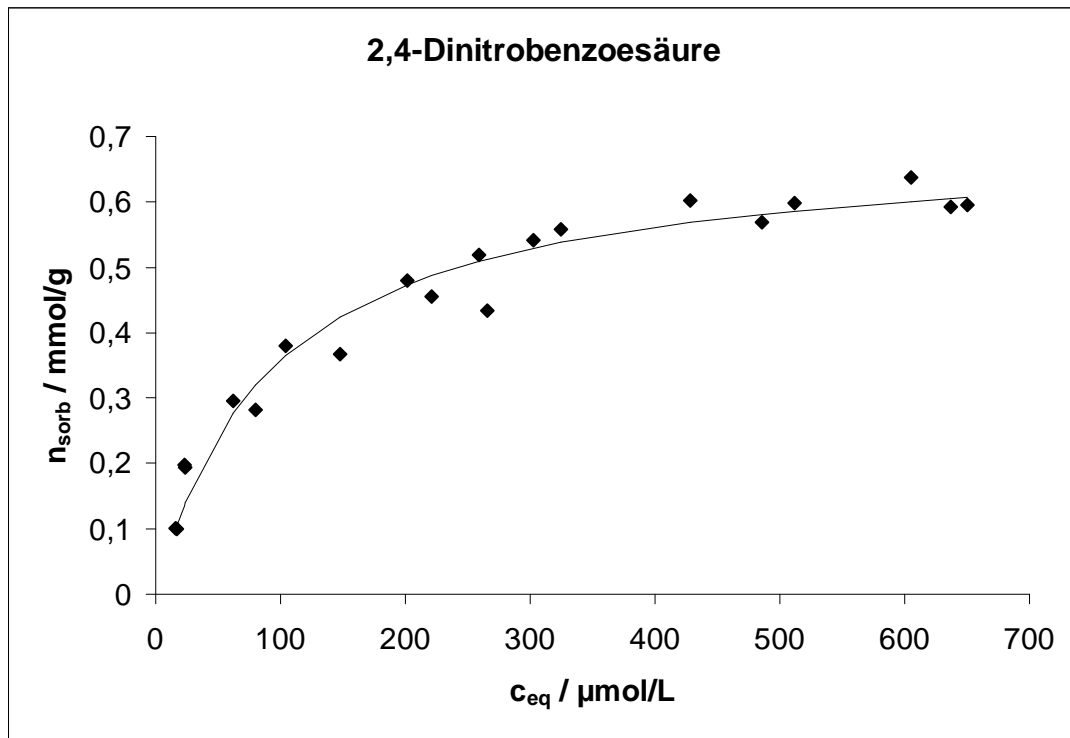


Abb. 5.4-5: Sorptionsisothermen von 2,4DNBS

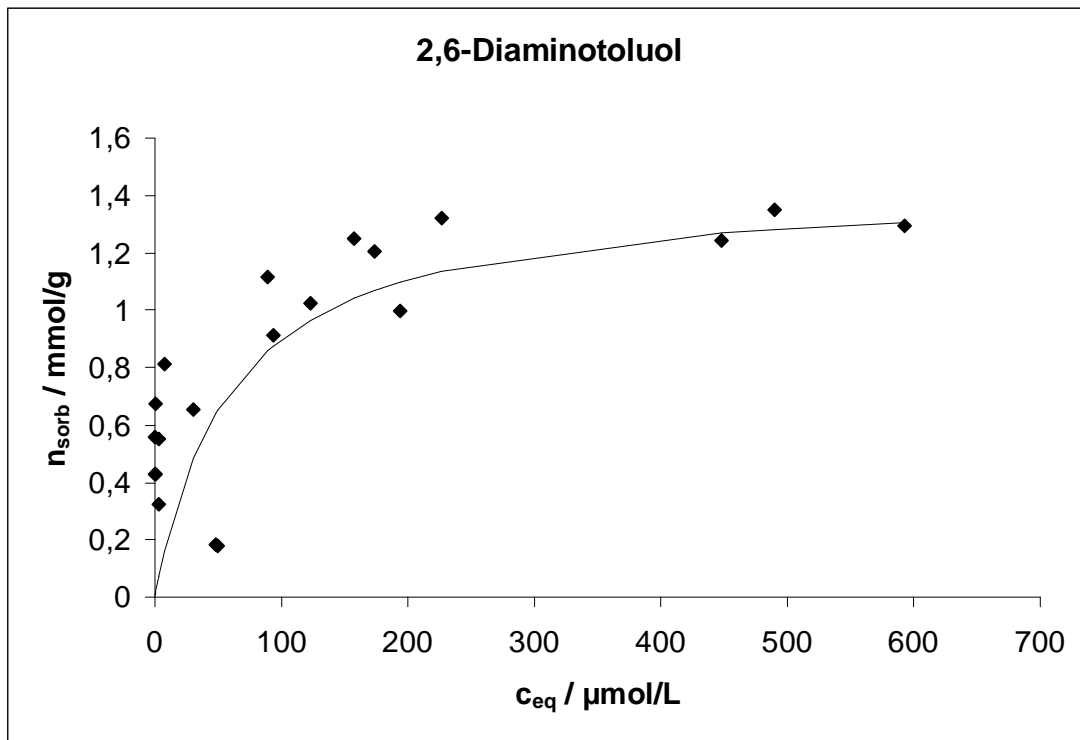


Abb. 5.4-6: Sorptionsisotherme von 2,6DAT

Alle vier Sorptionskurven haben nach der Einteilung von GILES (Abb. 4.1-1, S. 15) die Form des L2 – Typs, welcher am häufigsten bei der Sorption aus Lösungen zu beobachten ist. Die anfängliche Steigung bedeutet, dass je mehr Sorptionsplätze belegt sind, es umso schwieriger wird, weitere Moleküle zu sorbieren. Das impliziert entweder, dass das sorbierte Molekül horizontal orientiert ist oder dass es keine große Konkurrenz vom Lösungsmittel gibt. Aromatische Verbindungen werden bevorzugt horizontal sorbiert, außer es sind polare Substituenten vorhanden, die mit dem Lösungsmittel wechselwirken, wie bei 2,4DNBS. Aufgrund der hydrophoben Oberfläche der Aktivkohle kann bei wässrigen Lösungen davon ausgegangen werden, dass es keine Konkurrenz zum Lösungsmittel gibt. Die Isothermen streben einem Grenzwert zu. In dem nahezu horizontalen Bereich ist eine Sättigung erreicht. Da kein nachfolgender Anstieg zu beobachten ist, kann davon ausgegangen werden, dass keine Mehrschichtsorptions aufgetreten ist.

Im Falle der Moleküle 2,4DNBS, 2,6DNT und 2,6DAT, welche mehr als eine funktionelle Gruppe tragen, kann vermutet werden, dass sie horizontal bzw. flach auf der Aktivkohle – Oberfläche sorbieren.

#### 5.4.4 Auswertung der Sorptionsisothermen

Die aufgenommenen Sorptionsisothermen wurden mithilfe der Modelle von Langmuir, BET und Freundlich ausgewertet. Dies erforderte eine lineare Regressionsanalyse. Dazu müssen die zugehörigen Gleichungen so umgeformt werden, dass eine lineare Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonzentration ( $c_{eq}$ ) und der sorbierten Stoffmenge ( $n_{sorb}$ ) hergestellt wird.

Die sorbierte Stoffmenge wurde ermittelt aus der Differenz der Ausgangskonzentration und der Gleichgewichtskonzentration. Anschließender Bezug auf die eingewogene Menge an Aktivkohle ergibt die sorbierte Stoffmenge pro 1 g Aktivkohle.

##### 5.4.4.1 Auswertung nach LANGMUIR

Die Gleichung [3] für die LANGMUIR – Isotherme kann auf verschiedenen Wegen linearisiert werden (85). Drei linearisierte Gleichungen zeigt Tab. 5.4-3. Die Bedeutung der Symbole wurde bereits in Kap. 4.1.2 (S. 15) erläutert.

**Tab. 5.4-3: Linearisierte Formen der Langmuir – Isothermen**

Name	Linearisierte Gleichung
Lineweaver – Burk (86)	$\frac{1}{n_{sorb}} = \frac{1}{N_{max,L}} + \frac{1}{k_L N_{max,L}} \cdot \frac{1}{c_{eq}}$
Langmuir	$\frac{c_{eq}}{n_{sorb}} = \frac{1}{k_L N_{max,L}} + \frac{c_{eq}}{N_{max,L}}$
Scatchard	$\frac{n_{sorb}}{c_{eq}} = k_L N_{max,L} - k_L \cdot n_{sorb}$

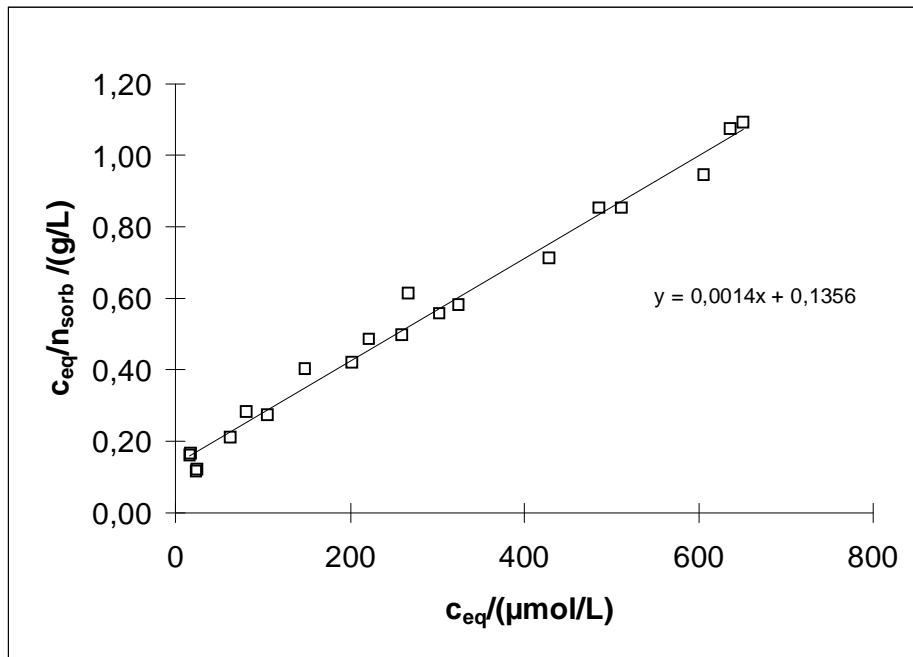
Die Messwerte der aufgenommenen Isothermen wurden nach allen drei Gleichungen mittels linearer Regression ausgewertet und die Korrelationskoeffizienten berechnet. Aus einem Vergleich der Korrelationskoeffizienten ist ersichtlich, welches Modell für die Auswertung am besten geeignet ist (Tab. 5.4-4).

**Tab. 5.4-4: Korrelationskoeffizienten der verschiedenen Auswertungen**

Verbindung	Lineweaver - Burk	Langmuir	Scatchard
4NT	0,9367	0,9966	-0,8252
2,6DNT	0,8126	0,9533	-0,1952
2,6DAT	0,7080	0,8705	-0,3341
2,4DNBS	0,9653	0,9929	-0,8983

Erfolgt die Auswertung mit der Langmuir – Gleichung, so passen sich die Messwerte am ehesten einem linearen Zusammenhang an. Zur Berechnung der Konstanten  $N_{max,L}$  und  $k_L$  wurde somit die linearisierte Gleichung nach Langmuir benutzt. Ein Beispiel für eine so erhaltene Auftragung zeigt Abb. 5.4-7.

Am wenigsten geeignet ist die Linearisierung nach Scatchard. Hier besteht der Nachteil, dass  $n$  die unabhängige Variable ist, obwohl angenommen werden kann, dass diese Größe sämtliche Meßfehler enthält (85).



**Abb. 5.4-7: Langmuir – Isotherme für 2,4DNBS an Aktivkohle**

Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt wurden die Sättigungskapazität  $N_{\max,L}$  und die Sorptionskonstante  $k_L$  berechnet. Die Werte sind in Tab. 5.4-5 aufgeführt.

**Tab. 5.4-5: Sorptionsparameter nach Langmuir**

Verbindung	$N_{\max,L} / (\mu\text{mol/g})$	$k_L / (\text{L}/\mu\text{mol})$
4NT	1437	0,374
2,6DNT	1298	0,018
2,6DAT	1440	0,017
2,4DNBS	694	0,011

Die Sorptionskonstante für 4NT ist relativ hoch verglichen mit den Konstanten der anderen Verbindungen. Folglich hat 4NT die größte Affinität zum Sorbens. 2,4DNBS hat eine kleine Sorptionskonstante und zudem noch eine relativ kleine Sättigungskapazität. Für diese Verbindung stehen nur wenig Sorptionsplätze zur Verfügung. Weiterhin wird sie aufgrund der geringen Affinität zum Sorbens eine höhere Mobilität im Aktivkohlefilter besitzen.

Demnach wird 4NT am besten von der Aktivkohle sorbiert. Beide Konstanten sind relativ hoch, d.h. es liegt eine große Wechselwirkung zwischen Sorbat und Sorbens vor und es steht eine hohe Anzahl an Bindungsstellen zur Verfügung.

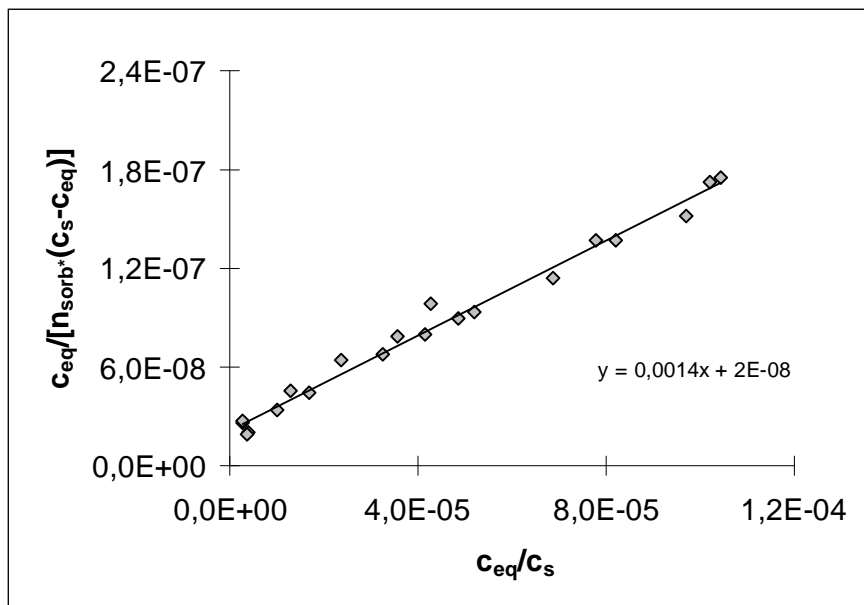
#### 5.4.4.2 Auswertung nach BET

Es erfolgte ferner eine Auswertung nach BET mit den in Kap. 4.1.3 (S. 18) eingeführten Gleichungen. Gemäß der linearisierten Gleichung [7] wurde  $c_{eq}/[n_{sorb} \cdot (c_s - c_{eq})]$  gegen  $c_{eq}/c_s$  aufgetragen. Ein Beispiel einer solchen Auftragung zeigt Abb. 5.4-8. Dabei ist  $c_s$  die maximale Konzentration des Analyten in Wasser. Die Werte dafür wurden mittels der Löslichkeiten berechnet und sind in Tab. 5.4-6 aufgeführt.

**Tab. 5.4-6: Löslichkeiten der untersuchten Sorbate und die daraus berechneten maximalen Konzentrationen in Wasser**

Verbindung	Löslichkeit in Wasser / (g/L)	max. Konzentration in Wasser / (mol/L)
2,4DNBS	1323 <sup>1</sup>	6,237
2,6DAT	35 <sup>2</sup>	268,5
2,6DNT	0,145 <sup>2</sup>	0,796
4NT	0,345 <sup>2</sup>	2,515

<sup>1</sup> aus (87), <sup>2</sup> aus (88)



**Abb. 5.4-8: BET – Isotherme für 2,4DNBS**

Mithilfe der linearisierten BET – Gleichung lassen sich aus der Steigung und dem Achsenabschnitt die Werte für die Monolagenkapazität  $N_{max,B}$  und die Sorptionskonstante  $k_B$  berechnen. Beim Vergleich dieser Werte mit den Langmuir – Isothermen können

Schlüsse gezogen werden, ob eine Verbindung dazu neigt, eine Monoschicht auszubilden oder ob Cluster oder mehrere Schichten gebildet werden. Die Sorptionsparameter nach BET zeigt Tab. 5.4-7.

**Tab. 5.4-7: Sorptionsparameter nach BET**

Verbindung	Korrelationskoeffizient	$N_{\max,B}$ / ( $\mu\text{mol/g}$ )	$k_B$
2,4DNBS	0,9929	694	66258
2,6DAT	0,8709	1436	4730
2,6DNT	0,9732	721	40
4NT	0,9972	1380	1035

Die Werte für die Sorptionskapazität  $N_{\max,B}$  zeigen hier den gleichen Trend wie bei der Langmuir –Berechnung. Der höchste Wert wurde für 2,6DAT berechnet, der niedrigste für 2,4DNBS. Auffallend ist der hohe Wert der Sorptionskonstanten für 2,4DNBS. Bei einem hohen Wert für  $k_B$  bei kleinem Wert für  $N_{\max,B}$  kann angenommen werden, dass eine geringe Neigung zur Ausbildung von Clustern besteht. Bereits bei geringer Konzentration bildet sich statt dessen eine erste Sorbatschicht.

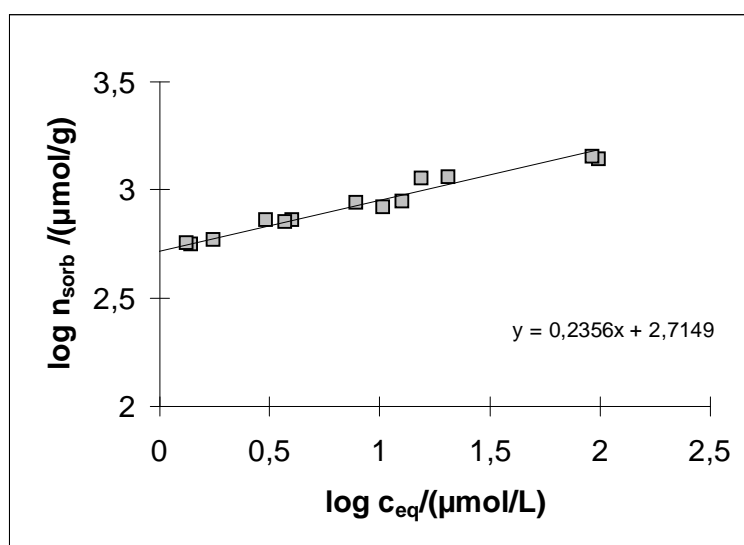
Für 2,6DNT wurden deutlich kleinere Konstanten ermittelt als für 2,6DAT, obwohl angenommen wurde, dass beide Verbindungen zumindest gleich gut sorbiert werden. Hier könnte das Lösungsmittel eine Rolle spielen. Die Lösung des 2,6DNT enthielt einen Anteil an Methanol von 10%. Die dadurch auftretenden Wechselwirkungen des Methanols mit dem Sorbens und dem Sorptiv setzen die Sorptionskapazität des 2,6DNTs herab.

Die Werte von 2,6DAT sind etwas höher als die von 4NT. Hier ist anzunehmen, dass 2,6DAT durch die höhere Anzahl funktioneller Gruppen eine stärkere Wechselwirkung mit der Aktivkohle – Oberfläche eingehen kann.

#### 5.4.4.3 Auswertung nach Freundlich

Als dritte mögliche Auswertung wurde die nach Freundlich gewählt. Sie wird in der Literatur am häufigsten verwendet, um Sorptionsuntersuchungen von wässrigen Lösungen an Aktivkohle auszuwerten.

Dazu erfolgt eine doppelt logarithmische Auftragung gemäß Gleichung [9] und anschließende Berechnung der Freundlich – Konstanten K und n.



**Abb. 5.4-9: Freundlich – Isotherme für 4NT**

Ein Beispiel für eine Auftragung nach Freundlich ist in Abb. 5.4-9 dargestellt. Tab. 5.4-8 zeigt die Sorptionsparameter, die gemäß der Freundlich – Auswertung erhalten wurden. Wie an den Korrelationskoeffizienten zu sehen ist, ist die Anpassung an einen linearen Zusammenhang nicht für alle Verbindungen gegeben.

**Tab. 5.4-8: Sorptionskonstanten der Freundlich - Auswertung**

Verbindung	Korrelationskoeffizient	K / ((µmol·L <sup>1/n</sup> )/(g·µmol <sup>1/n</sup> ))	n
2,4DNBS	0,9618	40,2	2,27
2,6DAT	0,5322	459,3	7,65
2,6DNT	0,7869	84,3	2,05
4NT	0,9863	518,6	4,24



Aus den Werten für K ist zu erkennen, dass die Verbindungen 4NT und 2,6DAT am stärksten an die Aktivkohle gebunden wurden. Die kleinste Kapazität wurde für 2,4DNBS erhalten. Daraus ist zu schließen, dass die weniger polaren Verbindungen besser sorbiert wurden. Die Ausnahme bildet wieder 2,6DNT. Auch hier zeigt sich vermutlich der Einfluss des Lösungsmittels.

Allerdings sollte beachtet werden, dass die Werte für 2,6DAT und 2,6DNT aufgrund der schlechten Korrelationskoeffizienten wenig verlässlich sind.

Die Freundlich – Konstante n charakterisiert die Selektivität des Sorbens gegenüber dem Sorbat und wird meist zum Vergleich verschiedener Sorbentien herangezogen.

#### 5.4.4.4 Vergleich der unterschiedlichen Auswertungen

Vergleicht man die Korrelationskoeffizienten der unterschiedlichen Auswertungsmethoden (Tab. 5.4-9), so ist festzustellen, dass die Gleichungen von BET und Langmuir am besten geeignet sind. Die Korrelationskoeffizienten sind hier am höchsten.

**Tab. 5.4-9: Vergleich der Korrelationskoeffizienten der verschiedenen Auswertungsmethoden**

Verbindung	Langmuir	BET	Freundlich
2,4DNBS	0,9929	0,9929	0,9618
2,6DAT	0,8705	0,8709	0,5322
2,6DNT	0,9533	0,9732	0,7869
4NT	0,9966	0,9972	0,9863

Nach der Freundlich – Auswertung werden für 2,6DNT und 2,6DAT sehr niedrige Werte für die Korrelationskoeffizienten erreicht, so dass man eigentlich nicht mehr von einem linearen Zusammenhang sprechen kann. Deswegen sollen hauptsächlich die Auswertungen von Langmuir und BET verglichen werden. Dabei können die Werte für  $N_{\max,L}$  und  $N_{\max,B}$  direkt miteinander verglichen werden. Beides sind Größen für die Sorptionskapazität, wobei das Langmuir – Modell eine Mehrschichtbelegung vernachlässigt. In der BET – Berechnung wird eine Mehrschichtbelegung berücksichtigt, wobei  $N_{\max,B}$  die Monolagenkapazität angibt. Eine vergleichende Darstellung der Werte zeigt Tab. 5.4-10.

**Tab. 5.4-10: Vergleich der Sorptionskapazitäten nach BET ( $N_{\max,B}$ ) und Langmuir ( $N_{\max,L}$ )**

Verbindung	$N_{\max,L} / (\mu\text{mol/g})$	$N_{\max,B} / (\mu\text{mol/g})$
4NT	1437	1380
2,6DNT	1298	721
2,6DAT	1440	1436
2,4DNBS	694	694

Die Sorptionskapazitäten nach BET und Langmuir weichen für 4NT und deutlich für 2,6DNT voneinander ab. Für beide Verbindungen ist die Sorptionskapazität nach Langmuir größer als die nach BET. In einem solchen Fall kann davon ausgegangen werden, dass die Moleküle in mehreren Schichten sorbiert werden. Da bei der Herleitung der Gleichung [7] für die BET – Auswertung davon ausgegangen wurde, dass nur die Konzentration der Analyten in der Monoschicht berechnet wird, muss  $N_{\max,B}$  im Falle einer Mehrschichtbelegung kleiner sein als  $N_{\max,L}$ .

Für beide Auswertungen gilt die gleiche Tendenz für die Größe der Sorptionskapazitäten. Die Werte für 4NT und 2,6DAT sind am höchsten. 2,4DNBS besitzt nach allen drei Berechnungen die kleinste Sorptionskapazität. Nach den Erkenntnissen von GILES et al. (36) lässt sich die hohe Sorptionskapazität für 4NT damit erklären, dass das Molekül eher vertikal und nicht flach sorbiert wird. In diesem Fall würde wahrscheinlich nur die Nitrogruppe mit der Aktivkohle – Oberfläche wechselwirken.

Die geringe Sorptionskapazität von 2,4DNBS ist vermutlich so zu erklären, dass aufgrund der sauren Funktion und demzufolge höheren Polarität eine höhere Affinität zum Lösungsmittel als zum Sorbens besteht.

#### 5.4.5 Sorption an Pulver – Aktivkohle

Die unbenutzte Aktivkohle (Fa. Lurgi) wurde durch Mörsern pulverisiert und zum Vergleich Sorptionsisothermen von 4NT und 2,6DNT aufgenommen. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen, wie bei den Versuchen mit granulierter Aktivkohle.

Eine Gegenüberstellung der Werte (Tab. 5.4-11) zeigt ein zu erwartendes Ergebnis: Die Sorptionskapazitäten sind nach allen drei Auswertungs – Methoden für die Sorption an pulverisierter Aktivkohle höher als an granulierter Aktivkohle. Da die Angriffs –

Oberfläche bei der Pulver – Aktivkohle höher ist, kann hier auch mehr sorbiert werden. Bei LYNAM et al. (55) konnte bereits gezeigt werden, dass mit abnehmender Korngröße das Sorptionsvermögen steigt. Außerdem ist bekannt, dass bei Zerkleinerung großer Partikel Poren geöffnet werden, die vorher nicht zugänglich waren. Das ist bei den Poren der Fall, deren Durchmesser größer ist als deren Öffnung an der Oberfläche (89).

**Tab. 5.4-11: Sorptionsparameter für die Sorption an Pulver – bzw. Granulat – Aktivkohle**

	<b>2,6DNT</b>		<b>4NT</b>	
<b>Freundlich</b>	<b>Pulver</b>	<b>Granulat</b>	<b>Pulver</b>	<b>Granulat</b>
Korrelationskoeffizient	0,9085	0,7869	0,9529	0,9863
n	1,82	2,05	1,60	4,24
$K/((\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{1/n})/(\text{g}\cdot\mu\text{mol}^{1/n}))$	2080	84	14670	518
<b>Langmuir</b>				
Korrelationskoeffizient	0,9837	0,9533	0,9113	0,9966
$N_{\text{max,L}}/(\mu\text{mol/g})$	1161	1298	1903	1437
$k_L$	13,11	0,02	80,93	0,37
<b>BET</b>				
Korrelationskoeffizient	0,9837	0,9732	0,9113	0,9972
$N_{\text{max,B}}/(\mu\text{mol/g})$	1161	721	1903	1380
$k_B$	10446	40	203607	1035

Die Werte in Tab. 5.4-11 zeigen, dass die Korngröße die Sorption entscheidend beeinflusst und in den meisten Fällen verbessert.

Für 4NT wird auf der pulverisierten Aktivkohle eine deutlich größere Sorptionskapazität berechnet als auf dem Granulat. Bei 2,6DNT wird nach Langmuir für die Granulatkohle eine größere Sorptionskapazität berechnet als für die Pulverkohle. Beim Vergleich mit den Werten nach BET ist zu vermuten, dass auf der Granulatkohle mehr Schichten als auf der Pulverkohle gebildet werden.

Die Freundlich – Konstante n ist ein Maß für die Heterogenität der Oberfläche. Je näher der Wert für n an 1 liegt, umso homogener ist die Oberfläche. Betrachtet man die Werte für n, so ist zu erkennen, dass die Oberfläche durch die Pulverisierung homogener geworden ist. Die Werte der Pulverkohle liegen deutlich näher an 1 als die Werte für die Granulatkohle.

#### 5.4.6 pH – Wert – Abhängigkeit

Die pH – Wert – Abhängigkeit wurde speziell für 2,4DNBS untersucht, da hier der größte Einfluß zu erwarten war.

Der pH – Wert der wässrigen Lösung von 2,4DNBS mit der Konzentration von  $c = 154 \text{ mg/L}$  betrug 3,2. Unter diesen Bedingungen wurde eine Sorptionsisotherme aufgenommen. Für die Aufnahme einer Isotherme im neutralen pH – Bereich wurde eine Phosphatpuffer – Lösung ( $c = 0,05 \text{ mol/L}$ ) aus  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  hergestellt. Darin wurde 2,4DNBS gelöst. Die pH – Werte der Probelösungen lagen ja nach der Konzentration der 2,4DNBS – Lösung zwischen 6,68 und 6,73.

**Tab. 5.4-12: Vergleich der Sorptionsparameter bei pH 3,2 und pH 6,7**

	pH 3,2	pH 6,7
<b>Freundlich</b>		
Korrelationskoeffizient	0,9618	0,8752
N	2,26	2,94
$K/((\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{1/n})/(\text{g}\cdot\mu\text{mol}^{1/n}))$	40,15	67,62
<b>Langmuir</b>		
Korrelationskoeffizient	0,9929	0,9946
$N_{\text{max,L}}$	694	551
$k_L$	0,011	0,026
<b>BET</b>		
Korrelationskoeffizient	0,9929	0,9946
$N_{\text{max,B}}$	694	551
$k_B$	66258	162159

Im neutralen Bereich nimmt die Sorptionskapazität nach Langmuir und BET für 2,4DNBS ab. Hier ist nicht klar, ob die Abnahme der Sorptionskapazität vom Dissoziationszustand oder vom Einfluß des Puffers verursacht wird. Bei neutralem pH – Wert liegt 2,4DNBS im dissoziierten Zustand vor, in dem die Wechselwirkung mit dem Sorbens verringert sein kann und eine größere Affinität zum Lösungsmittel besteht. Ferner kann der Puffer bei der Sorption in Konkurrenz treten.

Es wurde ferner der Einfluß des pH – Wertes auf das Sorptionsverhalten von 4NT untersucht. Hierzu wurden 4NT – Lösungen ( $c_{4NT} = 500 \text{ mg/L}$ ) mit verschiedenen pH – Werten hergestellt und Sorptionsversuche durchgeführt. Es wurde ein pH – Wert im sauren Bereich (pH 2) und einer im basischen Bereich (pH 11,9) gewählt. Die Einstellung des pH – Wertes erfolgte mit HCl ( $c = 0,5 \text{ mol/L}$ ) und NaOH ( $c = 0,45 \text{ mol/L}$ ). Die Lösung von 4NT in Wasser hat einen pH – Wert von 6,1.

Ein saurer pH – Wert hatte keinen Einfluß auf die Sorption. Es wurde genauso viel sorbiert, wie aus der neutralen Lösung. Bei pH 11,9 wurde ca. 20 % weniger sorbiert.

#### 5.4.7 Weitere Matrixeinflüsse

Der Einfluß von Salz und Huminstoffe wurde am Beispiel von 4NT getestet.

Zu einer Lösung von 4NT ( $c = 500 \text{ mg/L}$ ) wurde verschiedene Gehalte an KCl gegeben, so dass die Konzentration während der Sorption 0,1 mol/L, 0,5 mol/L bzw. 1 mol/L betrug. Die Lösungen wurden mit jeweils 50 mg Aktivkohle 24 h geschüttelt und anschließend die sorbierte Menge bestimmt. Erst bei einer Salzkonzentration von 1 mol/L konnte ein geringer Einfluß auf die Sorption bemerkt werden. Es wurde ca. 10% weniger sorbiert.

Auf die gleiche Weise wurde der Einfluß von Huminstoffen getestet. Dazu wurden käufliche Huminstoffe verwendet. Zu einer Lösung von 4NT ( $c = 500 \text{ mg/L}$ ) wurden unterschiedliche Volumina (1 – 4 mL) einer Huminstofflösung ( $c = 200 \text{ mg/L}$ ) gegeben. Anschließend wurde wieder die Sorption untersucht. Hier konnte kein Einfluß festgestellt werden. Die Lösung von 4NT war mit 500 mg/L relativ hoch konzentriert. Es ist möglich, dass eine Beeinflussung der Sorption von 4NT durch Huminstoffe erst bei geringeren Analytkonzentrationen zu messen ist.

## 5.5 Gas – Sorptionsuntersuchungen

Die unbenutzte Aktivkohle der Fa. Lurgi und die Aktivkohle, die bereits in der Filteranlage der Tri – Halde benutzt wurde, wurden durch Gas – Sorptionsmessungen charakterisiert. Zusätzlich wurde die pulverisierte Aktivkohle der Fa. Lurgi charakterisiert, um die Auswirkung der kleineren Korngrößen auf die Sorptionseigenschaften zu untersuchen.

Nach ihrem Einsatz im Drainagewasser – Filter wird die Oberfläche der Aktivkohle der Tri – Halde nicht den ursprünglichen Zustand haben. Durch die Sorption der Schadstoffe und natürlicher organischer Verbindungen, die im Drainage – Wasser vorhanden sein können, wird die spezifische Oberfläche kleiner sein als die spezifische Oberfläche der unbenutzten Aktivkohle.

### 5.5.1 Durchführung

Vor der Aufnahme der Sorptionsisothermen wurde die Bürette mit der Aktivkohle evakuiert und im Hochvakuum ausgeheizt. Anschließend wurde die Bürette mit der Aktivkohle gewogen. Vor der Messung wurde das Leergewicht der Bürette bestimmt und durch Differenzbildung die trockene Masse der Aktivkohle berechnet.

Der Einfluss der Ausheizbedingungen wurde untersucht, indem einmal fünf Tage bei 50°C und einmal 2 h bei 200°C ausgeheizt wurde. Nach dem Ausheizen bei 50°C wurde dreimal direkt hintereinander ohne nochmaliges Ausheizen eine Sorptionsisotherme aufgenommen. Nach dem Ausheizen bei 200°C wurde eine Sorptionsisotherme aufgenommen und nach jeder Messung erneut 2 h bei 200°C ausgeheizt. Hier wurden ebenfalls drei Messungen durchgeführt.

Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 77 K durchgeführt, indem die Bürette mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde.

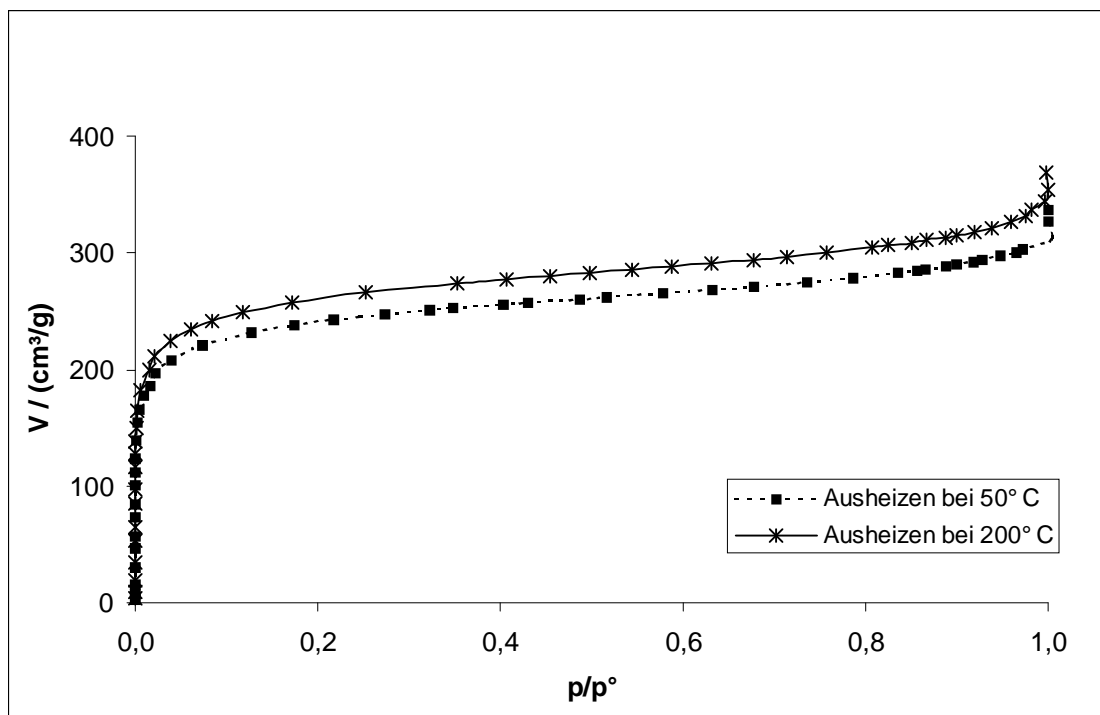
Vor der eigentlichen Messung mit Stickstoff zur Aufnahme der Sorptionsisothermen erfolgte eine Messung mit Helium (He). Die He – Messung dient der Bestimmung des Sorbens – Volumens. Dabei wird davon ausgegangen, dass He von dem Feststoff nicht sorbiert wird. Das Volumen, welches nicht mit He – Gas gefüllt wird bzw. durch dieses erreicht wird, ist das Volumen des Feststoffes. Für die anschließende Stickstoff – Messung wird die Annahme gemacht, dass die Volumina, die Helium und Stickstoff zugänglich sind, identisch sind.

Zur Aufnahme der Messpunkte für die Sorptionsisotherme wurde der Aktivkohle diskontinuierlich Stickstoff zugeführt. Dazu wurde für jeden Messpunkt dem Sorbens mit Hilfe eines Dosierzylinders ein definiertes Volumen zugeführt. Nach jeder Stickstoffzugabe wurde nach der Gleichgewichtseinstellung der Druck gemessen. Aus den einzelnen Werten für Volumen und Druck ergab sich die Sorptionsisotherme. Dafür wurde das Volumen  $V$  gegen den relativen Druck  $p/p^\circ$  aufgetragen. Dabei war  $p^\circ$  der Sättigungsdruck und  $p$  der Gleichgewichtsdruck.

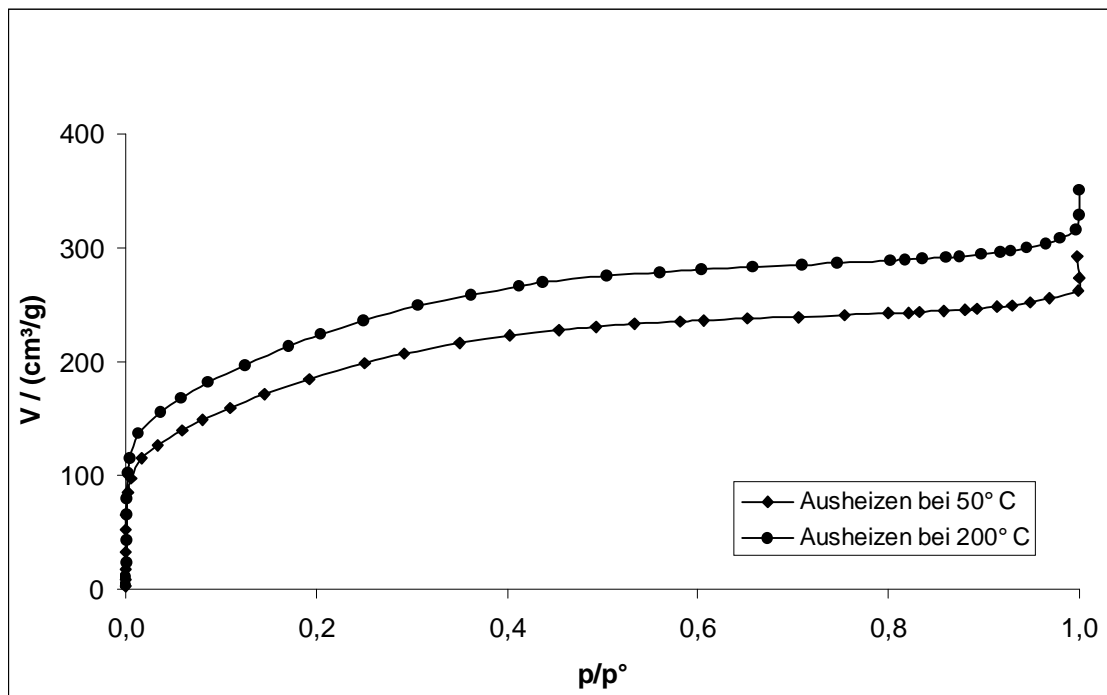
### 5.5.2 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die Auswertung der Sorptionsmessungen erfolgte mithilfe der zugehörigen Sorptomatic-Software (siehe Kap. 9.2.3)

Die aus den Stickstoffmessungen erhaltenen Isothermen zeigen die Abb. 5.5-1 und Abb. 5.5-2. Exemplarisch wurde für jede Aktivkohle eine der aufgenommenen Isothermen aufgetragen.



**Abb. 5.5-1: Stickstoff – Sorptionsisothermen der Aktivkohle der Fa. Lurgi**



**Abb. 5.5-2: Stickstoff – Sorptionsisothermen der Aktivkohle der Tri – Halde**

Alle Isothermen sind nach der Einteilung von SING et al. (Kap. 4.1.1, S. 14) Typ I Isothermen. Die vorliegende Isothermenform wird bei der Sorption an mikroporösen Feststoffen erhalten, die eine relativ kleine äußere Oberfläche besitzen. Der steile Anstieg bei einem relativen Druck von  $p/p^\circ = 1$  deutet darüberhinaus auf die Anwesenheit von Makroporen hin.

Die unterschiedliche Auswirkung des Ausheizens ist deutlich zu erkennen. Nach einem Ausheizen bei 200°C stehen durch vollständiges Abdampfen des noch enthaltenen Wassers deutlich mehr Sorptionsplätze zur Verfügung, entsprechend wurde mehr Stickstoff sorbiert. Es ist außerdem zu erkennen, dass die höhere Ausheiztemperatur auf die Sorptionsisotherme der kontaminierten Aktivkohle der Tri – Halde einen größeren Einfluss hatte. Durch die höhere Ausheiztemperatur konnten hier noch sorbierte Verbindungen verdampft werden, die bei 50°C nicht verdampft waren.

Die Berechnung der spezifischen Oberfläche  $a_s$  erfolgte nach der BET – Methode. Die spezifische Oberfläche wird erhalten durch Bezug der gesamten Oberfläche der Probe auf die Masse der Probe. Dazu wurden folgende Formeln verwendet:



$$a_s(\text{BET}) = A_s(\text{BET}) / m \quad [17]$$

$$A_s(\text{BET}) = n_m \cdot L \cdot a_m \quad [16]$$

$A_s$ : gesamte Oberfläche

$a_s$ : spezifische Oberfläche

$m$ : Masse des Sorbens

$L$  : Avogadro-Konstante

$n_m$ : Monolagenkapazität

$a_m$ : Querschnittsfläche eines Moleküls ( $a_m(\text{N}_2) = 0,162 \text{ nm}^2$ )

Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche  $a_s$  benötigt man die Monolagenkapazität  $n_m$  und die Durchschnittsfläche  $a_m$ , die von einem Sorbatmolekül in der kompletten Monoschicht bedeckt wird. Für Stickstoff beträgt diese Durchschnittsfläche  $0,162 \text{ nm}^2$  bei  $77 \text{ K}$  (72). Die Monolagenkapazität wurde durch die BET – Auftragung erhalten. Ausgehend von der Formel für BET – Isothermen (Gleichung[10], S. 26) wurde  $p/n(p^\circ - p)$  gegen  $p/p^\circ$  aufgetragen (BET – plot). Die Berechnung der Werte für  $C$  und  $n_m$  erfolgte mithilfe der Steigung und des Achsenabschnitts aus dem linearen Bereich des BET – plots. Die BET – plots sind in Abb. 5.5-3 und Abb. 5.5-4 dargestellt. Die Beschriftung der y – Achse erfolgte zur Vereinfachung mit BET und ist gleichzusetzen mit  $p/(n(p^\circ - p))$  (Einheit = g/mol).

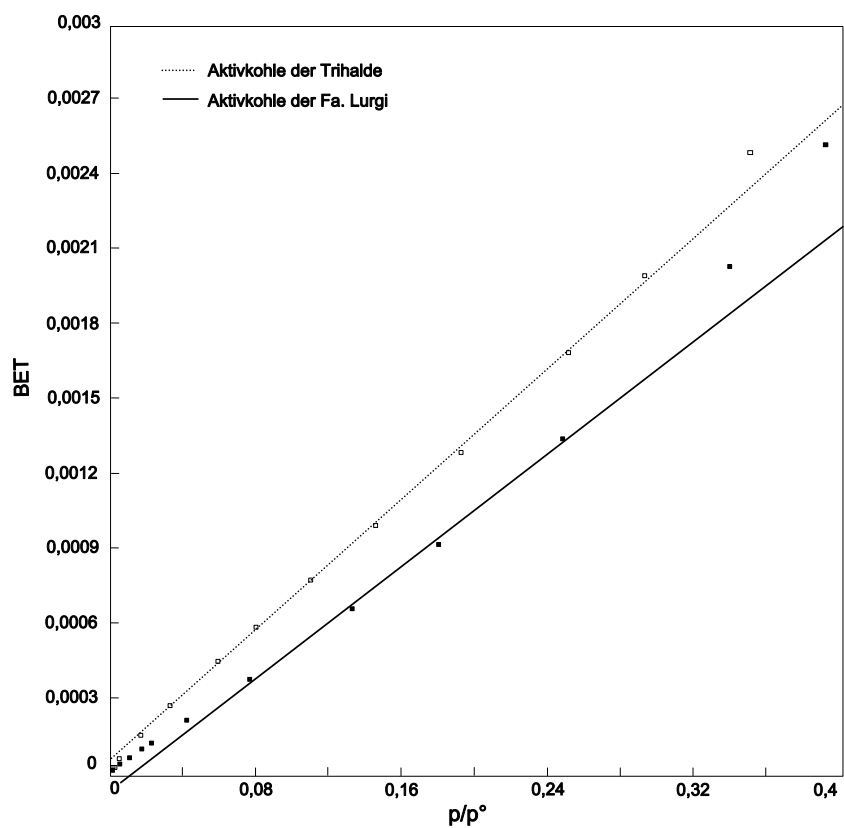


Abb. 5.5-3: BET – plots für Aktivkohlen der Tri-Halde und der Fa. Lurgi (Ausheizen bei 50°C)

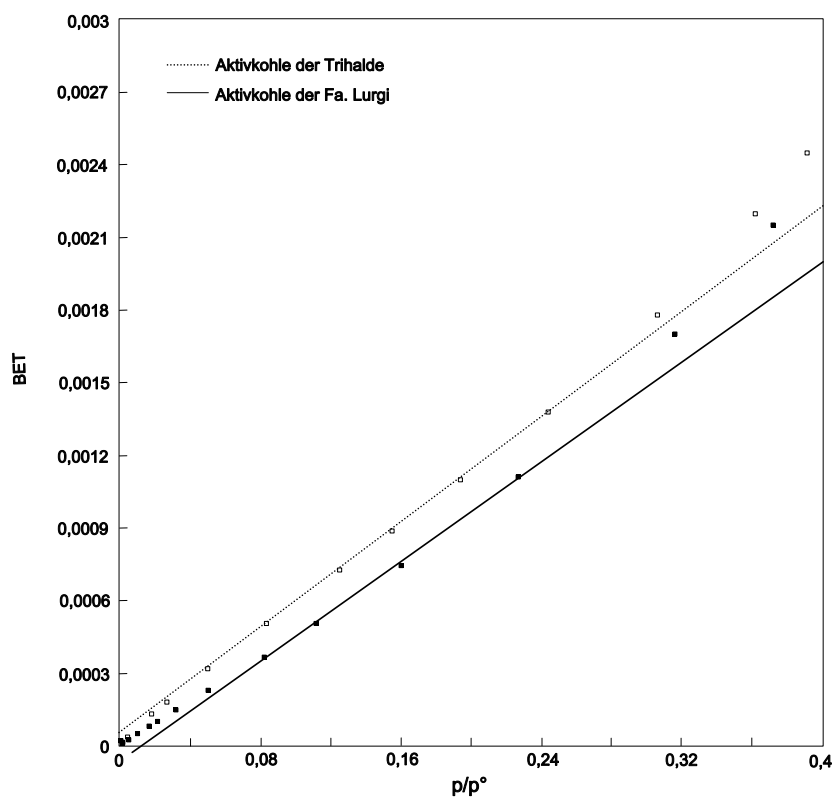


Abb. 5.5-4: BET – plots für Aktivkohlen der Tri-Halde und der Fa. Lurgi (Ausheizen bei 200°C)

Die Software legte den linearen Bereich des BET – plots von  $p/p^\circ = 0,05$  bis  $p/p^\circ = 0,3$  fest und berechnete die Werte nach der BET – Methode (Tab. 5.5-1). Für jedes Sorbens sind die Mittelwerte aus den drei Einzelmessungen gezeigt.

**Tab. 5.5-1: Nach der BET – Methode berechnete Werte für die Monolagenkapazität  $n_m$ , die spezifische Oberfläche  $a_s$  und den C-Wert**

	<b>Aktivkohle der Tri – Halde</b>	<b>Aktivkohle der Fa. Lurgi</b>	<b>Pulverisierte Aktiv- kohle der Fa. Lurgi</b>
<b>50°C</b>			
$n_m / (\text{cm}^3/\text{g})$	151,76	176,26	176,95
C-Wert	127,57	-68,33	-69,63
$a_s / (\text{m}^2/\text{g})$	660,62	767,28	770,28
<b>200°C</b>			
$n_m / (\text{cm}^3/\text{g})$	182,70	198,84	176,34
C-Wert	133,93	103,46	-105,55
$a_s / (\text{m}^2/\text{g})$	795,34	865,59	767,64

Die Aktivkohle der Tri – Halde hat eine um ca. 10 % kleinere Oberfläche als die Aktivkohle der Fa. Lurgi. Hier sollte berücksichtigt werden, dass auf der Oberfläche der Aktivkohle der Tri – Halde, wie in Kap. 5.3.3 (S. 50) beschrieben, bereits Amino- und Nitrotoluolen sorbiert sind. Außerdem werden im Drainagewasser befindliche Huminstoffe ebenfalls sorbiert sein, diese können Mikroporen „verstopfen“, zum anderen aber auch selbst als Sorbens dienen. Geht man davon aus, dass durch das Ausheizen nicht alle sorbierten Stoffe entfernt wurden, so wird die Oberfläche, die zur Sorption zur Verfügung steht, kleiner sein.

Ein Vergleich der Werte zeigt, dass die Pulverisierung der Aktivkohle (Fa. Lurgi) keinen Einfluss auf die Größe der spezifischen Oberfläche hatte.

Der Einfluss der Ausheiztemperatur auf die Granulat – Kohlen ist auch hier deutlich zu erkennen. Nach dem Ausheizen bei 200°C wurde eine größere spezifische Oberfläche erhalten. Der hier bestimmte Wert für die spezifische Oberfläche der Aktivkohle der Fa. Lurgi ist 19 % (50°C) bzw. 9 % (200°C) niedriger als der vom Hersteller angegebene Wert.

BET – Messung: 767 m<sup>2</sup>/g (50°C), 866 m<sup>2</sup>/g (200°C)

Herstellerangabe: 950 m<sup>2</sup>/g

Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der Vernachlässigung des Mikroporenvolumens. Die Ausheiztemperatur hatte auf die Oberflächenbestimmung der Pulver – Aktivkohle keinen Einfluss. Durch die Pulverisierung wurden die Zugänge zu weiteren Poren aufgebrochen, durch die das darin enthaltene Wasser dann leichter entweichen konnte. In diesem Fall hat das Ausheizen für 5 Tage bei 50°C ausgereicht.

Die theoretischen Annahmen der BET – Methode und ihre Anwendung auf mikroporöse Sorbentien, wie Aktivkohle, führt zu Abweichungen, die an dieser Stelle näher erläutert werden sollen.

Die vermutlich größte Fehlerquelle rührt daher, dass bei der BET – Analyse die Möglichkeit der Belegung von Mikroporen bzw. Poren molekularer Dimensionen nicht berücksichtigt wird. Aufgrund dessen verfälschte Ergebnisse können durch Verwendung eines Referenz – Sorbens vermieden werden.

Eine weitere Fehlerquelle ist die Annahme, dass die Fläche  $a_m$ , die ein Stickstoffmolekül in der Monoschicht besetzt, während der gesamten Messung konstant bleibt. Der Wert für  $a_m$  ist abhängig von Temperatur, welche während der Messung konstant war, und Sorbensoberfläche.

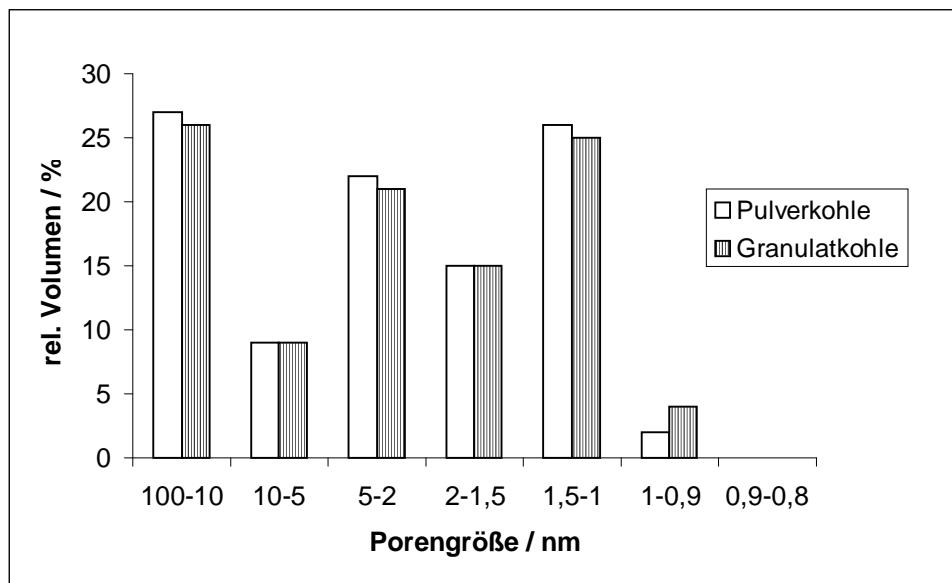
Die Sorbensoberfläche ist heterogen und weist Sorptionsplätze unterschiedlicher Energie auf. Die Annahme, dass alle Sorptionsplätze gleiche Energie haben, führt hier zu Abweichungen. Besonders in Mikroporen, die eine ähnliche Dimension haben wie das Sorbatmolekül steigt die Sorptionsenergie stark an. Das Sorbatmolekül wird dann von der Oberfläche der Mikropore umschlossen. Folglich wäre der Wert für  $a_m$  sehr viel größer. Für die Größe der spezifischen Oberfläche lässt sich folgendes schlussfolgern. Sind Mikroporen anwesend, ist der Wert für  $a_m$  mit 0,162 nm zu klein, folglich wird auch der berechnete Wert für die spezifische Oberfläche zu klein sein.

Aufgrund der eingeschränkten Gültigkeit der BET – Methode sollten die Oberflächenangaben mikroporöser Sorbentien nur zu Vergleichszwecken herangezogen werden.

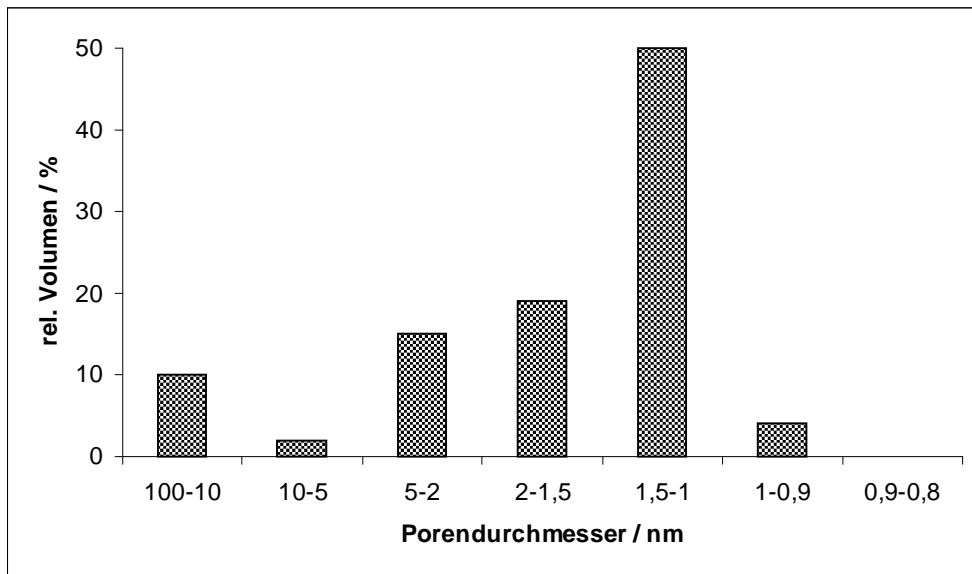
### 5.5.3 Interpretation der Porenstruktur

Zur Interpretation der Porenstruktur wurde die Porengrößenverteilung herangezogen. Sie beschreibt die Verteilung des Porenvolumens auf die verschiedenen Porengrößen. Neben der spezifischen Oberfläche erhält man Aufschluss über die Eignung eines Sorbens für eine bestimmte Anwendung.

Zur Berechnung der Porengrößenverteilung gibt es verschiedene Modelle. Die in Abb. 5.5-5 und Abb. 5.5-6 dargestellten Diagramme wurden nach dem Modell von DOLLIMORE und HEAL (Kap. 4.2.3, S. 26) berechnet. Für diese Berechnung wurde die t – Methode (Kap. 4.2.3, S. 26) verwendet. Die Software (Kap. 9.2.3) stellt für die t – Methode verschiedene Referenzsorbentien zur Verfügung. Für die hier vorliegenden Berechnungen wurde ein Referenzmaterial mit ähnlich großer Oberfläche gewählt.



**Abb. 5.5-5: Porengrößenverteilung der Aktivkohle der Fa. Lurgi (Wasserwerk Wehrda)**



**Abb. 5.5-6: Porengrößenverteilung der Aktivkohle der Tri – Halde**

Grundsätzlich sollte ein Porensystem so beschaffen sein, dass es den betreffenden Sorbatmolekülen sowohl eine große Aufnahmekapazität bietet, als auch eine gute Zugänglichkeit zu den Sorptionsplätzen gewährleistet. Günstig sind daher Porengrößenverteilungen, die einen hohen Anteil an Makroporen sowie an Mikroporen haben.

Die Aktivkohle der Fa. Lurgi hat eine relativ gleichmäßige Porengrößenverteilung. Sie bietet genügend Aufnahmekapazität und auch eine sehr gute Zugänglichkeit von Schadstoffmolekülen zu den Sorptionsplätzen. Die Aktivkohle der Tri – Halde hingegen hat einen relativ kleinen Anteil an Makroporen, während das Mikroporenvolumen sehr groß ist. Hier ist die Anzahl der zugänglichen Sorptionsplätze geringer. Das ist auch an der Form der Sorptionsisothermen (Abb. 5.5-2) zu erkennen. Die Isotherme steigt nur bei sehr kleinen Konzentrationen stark an. Mit zunehmender Konzentration wird die Steigung flacher. Das Sättigungsplateau wird nur sehr langsam erreicht.

## 5.6 Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau von Nitroaromaten

Zur Untersuchung des mikrobiellen Abbaus der Nitroaromaten auf der Aktivkohle wurden aerobe Säulenversuche im Labormaßstab durchgeführt.

Zum einen wurde belastete Aktivkohle aus Stadtallendorf eingesetzt. Hierbei war davon auszugehen, dass bereits ein gewisses Bakterienwachstum erfolgt war und somit ein schnellerer Abbau zu beobachten sein würde. Anhand der Extrakte der Kohle vor und nach den Säulenversuchen konnte die Abbaurate bestimmt werden.

Zum anderen wurden Versuche mit frischer Kohle durchgeführt, die mit einer definierten Menge an ausgewählten Nitroaromaten beladen wurde. In diesem Fall war es möglich, nicht nur den Abbau zu beobachten, sondern auch die beim Abbau gebildeten Metaboliten zu analysieren.

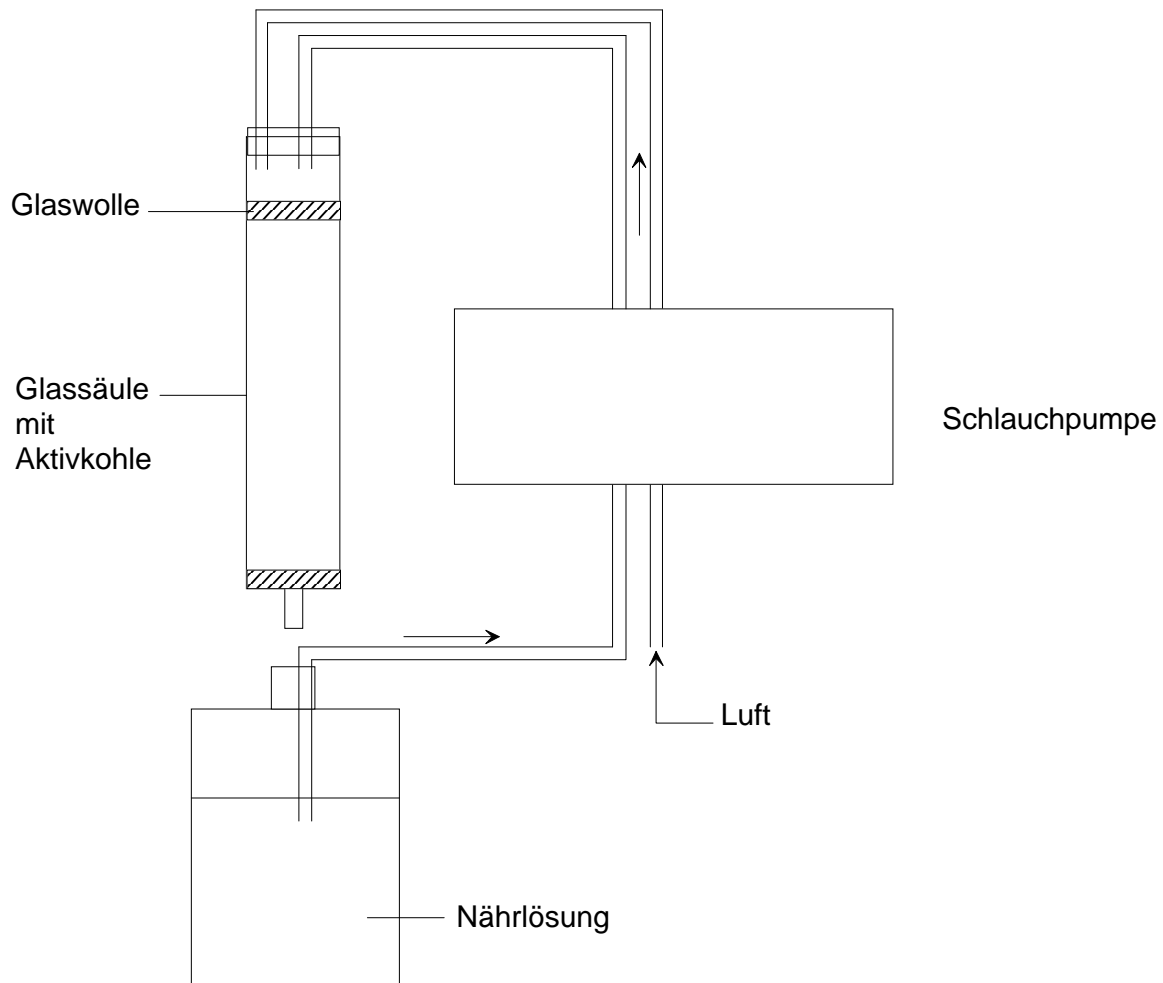
Die Versuchsbedingungen orientierten sich an der Arbeit von BRUNS – NAGEL et al. (90).

### 5.6.1 Versuchsaufbau

Für die Versuche wurde entweder eine Glassäule mit 23 cm Länge und 2 cm Durchmesser oder Kunststoffspritzen mit einem Durchmesser von 3 cm und einer Länge von 12 cm als Säulen verwendet. Die Säulen waren mit Stopfen versehen, durch deren Bohrungen Glasröhrchen eingelassen waren. Durch diese wurde die Nährlösung mithilfe einer Schlauchpumpe auf die Aktivkohle geleitet. Für aerobe Versuche war eine weitere Bohrung vorhanden, durch die für Belüftung gesorgt werden konnte. Die Zufuhr von Raumluft erfolgte ebenfalls mit der Schlauchpumpe.

Die Aktivkohle wurde in die Säulen gefüllt und Einlauf und Auslauf mit Glaswolle abgedeckt. Die Flussrate für die Nährlösung und die Belüftung betrug zwischen 5 und 10 mL pro Minute. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 5.6-1 skizziert.

Als Nährlösung diente ein Phosphatpuffer ( $c = 50 \text{ mmol/L}$ ) bzw. Phosphatpuffer, dem zusätzlich Glucose ( $c = 20 \text{ mmol/L}$ ) und Ammoniumsulfat ( $c = 7,5 \text{ mmol/L}$ ) zugefügt waren. Die Perkolutionslösung wurde während des Versuchs in einer braunen Glasflasche aufbewahrt. Der pH – Wert wurde in regelmäßigen Abständen kontrolliert und wenn nötig mit NaOH ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) und HCl ( $c = 0,5 \text{ mol/L}$ ) wieder auf pH 7 eingestellt.



**Abb. 5.6-1: Versuchsaufbau zur Untersuchung des mikrobiellen Abbaus**

### 5.6.2 Versuche mit frischer Kohle

Die frische Aktivkohle wurde mit einigen ausgewählten Nitrotoluolen (4NT; 1,3,5TNB; 2,6DNT; 2,4DNT) beladen. Dazu wurde eine eingewogene Menge Aktivkohle mit einer Lösung der Nitrotoluole in Methanol/Wasser 24 h gerührt. Anschließend wurde ein Teil der so belasteten Kohle filtriert, mit Acetonitril extrahiert und das Extrakt mithilfe HPLC/UV analysiert. Auf diese Weise wurde ein Ausgangswert ermittelt, der später als Vergleichswert dienen sollte.

Die restliche beladene Aktivkohle wurde in die oben beschriebene Glassäule gefüllt. Als Nährlösung diente ein Phosphatpuffer ( $c = 50 \text{ mmol/L}$ ) aus  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

In einem zweiten Versuch wurde ein weiterer Teil der frischen Aktivkohle beladen und mit einer Phosphatpufferlösung perkoliert, die außerdem Glucose ( $c = 20 \text{ mmol/L}$ ) als Kohlenstoffquelle und Ammoniumsulfat ( $c = 7,5 \text{ mmol/L}$ ) als Stickstoffquelle enthielt. Die



Lösung wurde jeweils mit 7,5 mL/min über die Aktivkohle und anschließend wieder in das Vorratsgefäß geleitet.

Die Versuchsdauer betrug 6 Tage. Die so behandelte Kohle wurde mit Acetonitril extrahiert und das Extrakt mithilfe HPLC/UV analysiert.

Beim Vergleich der Chromatogramme der Extrakte vor und nach dem Versuch konnte keine Abnahme der Konzentration der Nitrotoluole festgestellt werden. Es waren auch keine weiteren Peaks im Chromatogramm zu beobachten, die auf Abbauprodukte hätten schließen können.

Unter den angegebenen Versuchsbedingungen war folglich kein mikrobieller Abbau zu beobachten. Dies kann mehrere Gründe haben, die im Folgenden erläutert werden sollen.

Die Lösung der Nitroaromaten enthielt zu ca. 50 % Methanol, wovon Reste auf der Kohle zurückgeblieben sein könnten und so ein Bakterienwachstum verhindert worden wäre. Die Konzentration der Nitroaromaten war relativ hoch, so dass auch davon eine Vergiftung der Bakterien herrühren könnte, die ebenfalls ein weiteres Wachstum verhindern hätte können. Ein weiterer Aspekt ist die Versuchsdauer von 6 Tagen, die wahrscheinlich zu kurz war, um ein ausreichendes Bakterienwachstum zu gewährleisten. Ein entsprechendes Wachstum hätte man durch Animpfen der Lösung mit Bakterien bzw. durch Zugabe geringer Mengen belasteter Aktivkohle, auf der sich bereits ein Bakterienfilm gebildet hatte, erreichen können.

### 5.6.3 Versuche mit belasteter Kohle

Für die Versuche mit belasteter Aktivkohle wurde ein dreiteiliger Säulenaufbau aus den o.g. Kunststoffsäulen gewählt. Auf diese Weise konnte zwischen mikrobiellem Abbau am Einlauf, in der Mitte und am Auslauf unterschieden werden. Es wurden drei Säulen miteinander verbunden. Auf den Säulen war jeweils ein Stopfen mit einem Loch angebracht, durch welches der Säulenauslass der darüberliegenden Säule eingelassen wurde. Mithilfe dieses Aufbaus war es möglich, die Abhängigkeit der Abbaurate vom Ort innerhalb der Säule zu untersuchen.

Die Luftzufuhr war hier nur an der Flaschenöffnung der Pufferlösung möglich und an der Einlauf – Säule.

### 5.6.3.1 Versuch mit Pufferlösung

In jede der drei Säulen wurden ungefähr 29 g belastete Aktivkohle gefüllt. Weitere 5 g wurden eingewogen und mit 20 mL Acetonitril 30 min im Ultraschallbad extrahiert, um die Ausgangsbelastung der Kohle ermitteln zu können.

Die Säulen wurden auf die oben beschriebene Weise zusammengefügt. Als Nährlösung diente ein Phosphatpuffer (50 mmol/L), dessen pH – Wert täglich überprüft wurde und mit NaOH (1 mol/L) bzw. HCl (0,5 mol/L) auf pH 7 gehalten wurde. Die Lösung wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von 5 mL/min über die Aktivkohle geleitet. Die Versuchsdauer betrug 3 Tage.

Nach einer Versuchsdauer von 3 Tagen wurden von jeder der drei Fraktionen ca. 7 g eingewogen und ebenfalls mit Acetonitril extrahiert. Die Extrakte vor und nach dem Versuch wurden mit HPLC analysiert und verglichen. Der mikrobielle Abbau wurde anhand von drei identifizierten Nitroverbindungen beobachtet.

In Tab. 5.6-1 sind die abgebauten Mengen in % von 1,3,5TNB, 2,6DNT und 2,4DNT dargestellt. Die Verbindungen wurden alle zu über 40 % abgebaut.

**Tab. 5.6-1: Konzentrationsabnahme in % der Nitroverbindungen (nur Puffer)**

Substanz	Einlauf	Mitte	Auslauf
1,3,5TNB	59	61	50
2,6DNT	45	45	33
2,4DNT	51	51	39

Ein Vergleich der Werte zeigt, dass tatsächlich eine Abhängigkeit des mikrobiologischen Abbaus vom Ort besteht. So wurde am Ende der dreiteiligen Säule, am Auslauf, eine geringere Abnahme festgestellt. Daraus könnte man schließen, dass die Nährlösung im Einlauf und in der Mitte schon so weit verbraucht worden war, dass im Auslauf ein geringeres Bakterienwachstum auftrat. Eine andere Erklärung ist, dass die analysierten Verbindungen während des Versuchs von den beiden oberen Säulen zum Ende transportiert wurden.

Parallel zum Abbau der Nitroverbindungen konnte eine starke Zunahme der Aminoverbindungen beobachtet werden. Zur Identifizierung der Amine wurden die Acetonitril – Extrakte mit Iod derivatisiert (Kap. 5.1.2) und anschließend mithilfe GC/ECD

und GC/MS analysiert. In Tab. 5.6-2 sind die Integrale der Signale aus dem GC/ECD – Chromatogramm aufgeführt, die eine teilweise deutliche Zunahme der Konzentration der identifizierten aromatischen Amine verdeutlicht.

**Tab. 5.6-2: Peakflächen in mV·min der GC/ECD – Chromatogramme für drei Aminoverbindungen (nur Puffer)**

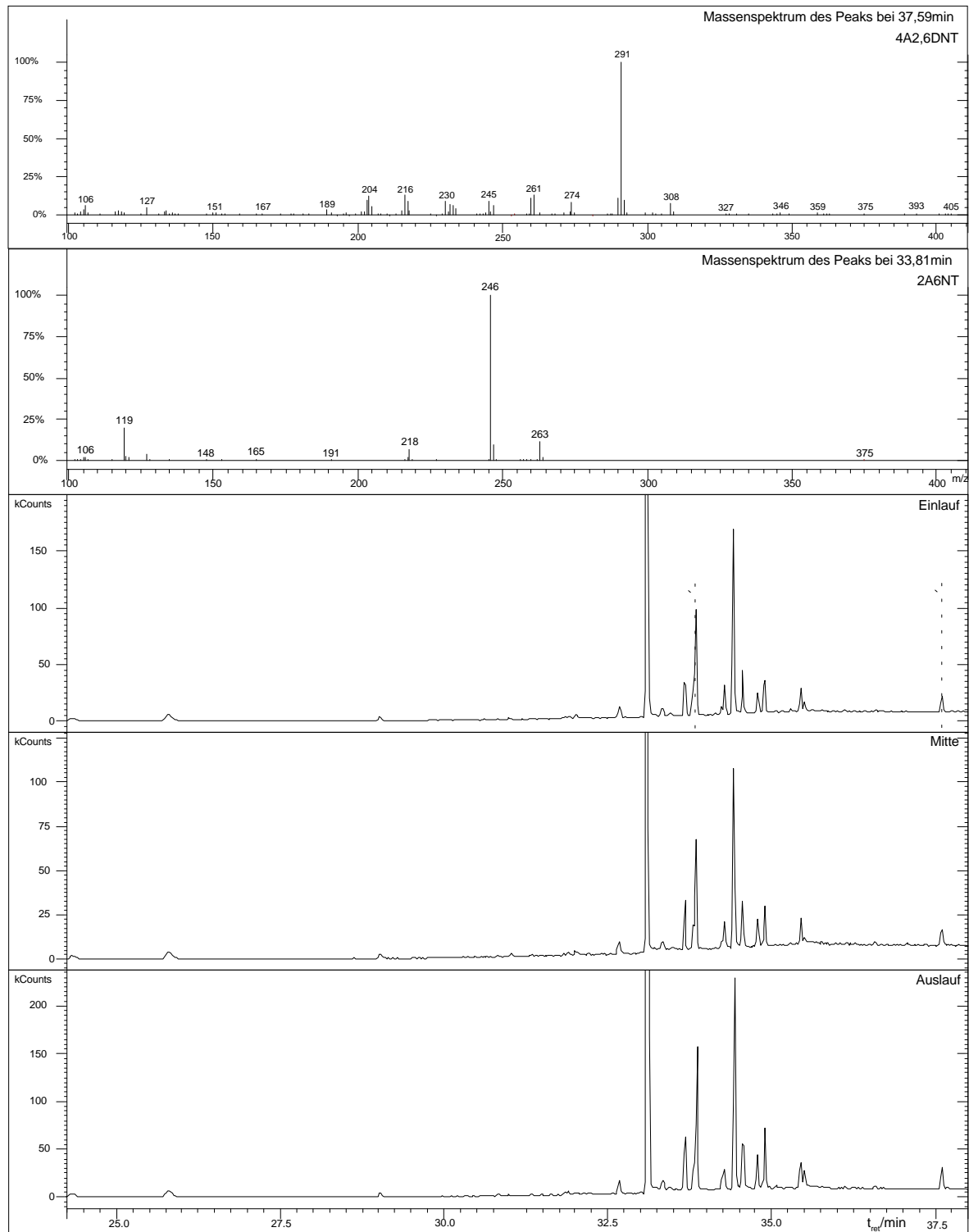
Substanz	vor dem Abbauversuch	Einlauf	Mitte	Auslauf
2A6NT	0,967	3,26	3,69	12,4
4A2,6DNT	3,21	4,71	5,54	14,6
2A4,6DNT	1,11	1,76	1,37	2,47

Die großen Mengen an 2A6NT können vom Abbau des 2,6DNTs stammen, welches im Aktivkohleextrakt in hoher Konzentration gefunden wurde. 4A2,6DNT und 2A4,6DNT entstehen beim mikrobiellen Abbau von 2,4,6TNT.

Die in Tab. 5.6-2 aufgeführten Peakflächen stammen aus den GC/ECD – Chromatogrammen, wo die Signale den Verbindungen über ihre Retentionszeiten zugeordnet wurden. Diese Zuordnung konnte durch GC/MS – Messungen bestätigt werden. In Abb. 5.6-2 sind GC/MS – Chromatogramme der drei Extrakte mit zwei Massenspektren dargestellt.

Die Chromatogramme der drei Extrakte sind nahezu identisch. Sie unterscheiden sich nur in der Intensität ihrer Peaks. Demnach sind am Ende der dreiteiligen Säule (Auslauf) die meisten Amine zu finden. Mithilfe der HPLC wurde festgestellt, dass der Abbau der Nitroverbindungen am Ende der dreiteiligen Säule am geringsten war. Daraus ist zu schließen, dass die Ansammlung aromatischer Amine am Ende der Säule zu einem großen Teil vom Transport der Aminoverbindungen vom Anfang und der Mitte der Säule hervorgerufen wird.

In den in Abb. 5.6-2 dargestellten Massenspektren sind die Peaks der dazugehörigen Substanzen 2A6NT und 4A2,6DNT mit gestrichelten Linien markiert.



**Abb. 5.6-2: GC/MS – Chromatogramme der Extrakte der Versuche mit Pufferlösung sowie Massenspektren zweier Peaks**

### 5.6.3.2 Versuch mit Glucose und Ammoniumsulfat enthaltener Pufferlösung

Für die Versuche mit Pufferlösung, der Glucose und Ammoniumsulfat zugefügt waren, wurden ebenfalls drei Kunststoffsäulen verwendet. In jede der Säulen wurde ungefähr 29 g belastete Aktivkohle gefüllt. Weitere 5 g wurden eingewogen und mit 20 mL Acetonitril 30 min im Ultraschallbad extrahiert, um die Ausgangsbelastung der Kohle festzustellen.

Die Säulen wurden auf die oben (Kap. 5.6.3, S. 87) beschriebene Weise mit Stopfen zusammengefügt. Die Nährlösung bestand aus einem Phosphatpuffer (50 mmol/L), der zusätzlich Glucose in einer Konzentration von 20 mmol/L und Ammoniumsulfat in einer Konzentration von 7,5 mmol/L enthielt. Der pH – Wert der Pufferlösung wurde täglich überprüft und mit NaOH (1 mol/L) bzw. HCl (0,5 mol/L) auf pH 7 konstant gehalten. Die Lösung wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von 5 mL/min über die Aktivkohle geleitet.

Nach einer Versuchsdauer von 3 Tagen wurden von jeder der drei Fraktionen ca. 7 g eingewogen und ebenfalls mit Acetonitril extrahiert. Die Extrakte vor und nach dem Versuch wurden mit HPLC analysiert und verglichen. Der mikrobielle Abbau wurde anhand von drei identifizierten Nitroverbindungen beobachtet (Tab. 5.6-3).

**Tab. 5.6-3: Konzentrationsabnahme in % der Nitroverbindungen (Puffer + Glucose +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )**

Substanz	Einlauf	Mitte	Auslauf
1,3,5TNB	69	64	57
2,6DNT	53	45	37
2,4DNT	61	50	47

Beim Vergleich dieser Werte mit denen aus Tab. 5.6-1 ist zu sehen, dass erwartungsgemäß in der Versuchsreihe mit Puffer weniger abgebaut wurde. Durch den Zusatz einer Kohlenstoff – und einer Stickstoff – Quelle zur Nährlösung trat ein verstärktes Bakterienwachstum ein. Demzufolge konnte mehr Substanz abgebaut werden. Das verstärkte Bakterienwachstum zeigte sich auch in einer schnellen Trübung der Nährlösung. Dies war bereits nach einem Tag zu beobachten.

Auch hier konnte eine Zunahme der aromatischen Amine beobachtet werden, wie Tab. 5.6-4 zeigt.

**Tab. 5.6-4: Peakflächen in mV·min der GC/ECD – Chromatogramme für drei Aminoverbindungen (Puffer + Glucose + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

Substanz	vor dem Abbauversuch	Einlauf	Mitte	Auslauf
2A6NT	0,967	6,82	4,08	4,69
4A2,6DNT	3,21	8,86	6,87	6,89
2A4,6DNT	1,11	2,14	1,80	3,10

Die Anreicherung an Aminoverbindungen ist hier durch den stärkeren Abbau an Nitroverbindungen erwartungsgemäß stärker als im Versuch ohne Glucose und Ammoniumsulfat (Tab. 5.6-2).

## 6 Diskussion

### 6.1 *Analytik*

Es wurden Versuche zur Trennung der sprengstoffrelevanten Aminoverbindungen mit graphitiertem Kohlenstoff als Festphase durchgeführt. Mit einem Eluenten aus Methanol und Phosphatpuffer wurden für die Toluole sehr lange Retentionszeiten und breite Peaks erhalten. Für die Benzoe- und Toluolsulfonsäuren wurde ein Puffer mit pH 3 verwendet, da ein pH – Wert unter dem  $pK_s$  – Wert der untersuchten Substanzen eine bessere Trennung verspricht. Aber auch hier wurden mit Methanol als organische Komponente zu lange Retentionszeiten erhalten. Ein Wechsel von Methanol zu Acetonitril als organischem Modifier führte zu kürzeren Retentionszeiten und akzeptablen Peakformen. Dies konnte durch eine Erhöhung der Flussrate noch verbessert werden.

Die Trennleistung des Kohlenstoffmaterials reichte unter den gegebenen Bedingungen nicht aus, um alle untersuchten Toluole bzw. Säuren in einem Gemisch zu trennen.

Für die Toluole könnte hier mit einem anderen Lösungsmittel eine bessere Trennung erreicht werden.

Die Trennung der Säuren könnte mithilfe von Ionenchromatographie optimiert werden. Das PGC – Material war sehr gut zur Trennung von Konstitutionsisomeren geeignet. Die Isomere der Aminobenzoesäuren, Nitrobenzoesäuren und Aminonitrotoluole wurden getrennt. Hier zeigte das Material einen deutlichen Vorteil gegenüber Materialien auf Silicagelbasis.

### 6.2 *Extraktion und Untersuchung der Aktivkohle*

Es wurden zwei verschiedene gebrauchte Aktivkohlen mit Methanol, Acetonitril und Acetonitril dem Ammoniak zugesetzt war, extrahiert. Die Extrakte wurden zum Einen mit HPLC/DAD analysiert, zum Anderen mit GC/ECD bzw. GC/MS nach Derivatisierung. Im Extrakt der Tri- Halde – Aktivkohle konnten mithilfe von HPLC/DAD die größte Anzahl von Verbindungen identifiziert werden. Die Chromatogramme des Methanol – Extraktes und des Acetonitril/Ammonium – Extraktes hatten ein zu großes Untergrundrauschen,

welches eine Identifizierung einiger Substanzen über die UV – Spektren nicht möglich machte.

Mithilfe der GC/MS – Analyse konnten noch weitere Aminoverbindungen identifiziert werden, die mit HPLC/DAD nicht gefunden worden waren. Insgesamt konnten 14 Verbindungen identifiziert werden. Durch Aufreinigung und Anreicherung der Extrakte mit Festphasenextraktion an HR-P – Phasen konnten keine weiteren Verbindungen nachgewiesen werden. Dies könnte unter Verwendung anderer Festphasen weiter untersucht werden. In den Extrakten der gebrauchten Aktivkohle aus dem Wasserwerk Wehrda konnten keine der untersuchten Verbindungen gefunden werden.

### *6.3 Sorptionsuntersuchungen aus wässriger Lösung*

Unter Berücksichtigung der bei der Extraktion der gebrauchten Aktivkohle gefundenen Verbindungen wurden vier Modellanalyte ausgewählt und ihr Sorptionsverhalten untersucht. Von den identifizierten Verbindungen kamen 4NT und 2,6DNT zum Einsatz. Weiterhin wurden mit zwei Aminofunktionen 2,6DAT und mit einer sauren Funktion 2,4DNBS gewählt.

Von den Substanzen wurden Sorptionsisothermen bei 25°C aufgenommen und diese nach den Modellen von Langmuir, BET und Freundlich ausgewertet. Die Werte der Sorptionskapazitäten nach Langmuir und BET liegen für die Nitrotoluole und 2,6DAT zwischen 1129 und 1440  $\mu\text{mol/L}$ . Die Sorptionskapazität für die Benzoessäure war nur halb so groß. Die Freundlich – Konstanten zeigen den gleichen Trend.

Für 4NT ist  $N_{\text{max,B}}$  kleiner als  $N_{\text{max,L}}$ , d.h. dass 4NT in mehreren Schichten sorbiert sein könnte. Da der Unterschied nur sehr gering ist (57  $\mu\text{mol/L}$ ), könnte dies auch andere Ursachen haben. Die Sorptionskonstanten  $k_L$  der Langmuir – Auswertung sind für 2,6DAT und 2,4DNBS sehr klein, d.h. sie haben eine geringe Affinität zum Sorbens. Dies könnte eine Ursache für den beobachteten schnellen Durchbruch der aromatischen Amine im Aktivkohlefilter sein.

Die Zerkleinerung der Granulat – Kohle zu Pulver – Kohle führte für 4NT und 2,6DNT zu einer Zunahme der Sorption. Besonders deutlich war dieser Effekt bei 4NT.

Eine Annäherung der Freundlich – Konstante  $n$  an den Wert 1 wies auf eine homogenere Oberfläche der Pulverkohle hin.



Die pH – Wert – Abhängigkeit der Sorption wurde für 2,4DNBS untersucht. Bei einem pH – Wert während der Sorption unterhalb des  $pK_S$  – Wertes wurde eine höhere Sorptionskapazität erhalten. Im dissoziierten Zustand ( $pH > pK_S$ ) wurde weniger sorbiert.

Weitere Matrixeffekte, wie Salz – und Huminstoff – Einfluss wurden am Beispiel von 4NT untersucht. Hier konnten allerdings keine Veränderungen des Sorptionsverhaltens festgestellt werden. Erst bei Salzkonzentrationen von 1 mol/L wurde ca. 10 % weniger sorbiert.

In weitergehenden Versuchen sollte auch der Einfluss der Temperatur, besonders eine Verringerung untersucht werden, um die realen Bedingungen in der Aktivkohlefilteranlage besser wiederzuspiegeln. Außerdem sollte das Sorptionsverhalten weiterer Aminoverbindungen untersucht werden. Interessant wäre hier auch eine Untersuchung des Sorptionsverhaltens amphoterer Aminoaromaten.

## **6.4 Gas – Sorptionsuntersuchungen**

Von den untersuchten Aktivkohlen wurde mithilfe von Gas – Sorptionsuntersuchungen die spezifische Oberfläche und die Porengrößenverteilung ermittelt. Es wurde außerdem ein Einfluss der Ausheizbedingungen festgestellt. Nach Ausheizen bei 200°C wurde für die Granulatkohlen der Tri – Halde und der Fa. Lurgi eine um ca. 14 % größere spezifische Oberfläche berechnet als nach einem Ausheizen bei 50°C. Bei der pulverisierten Aktivkohle konnte kein Einfluss der Ausheizbedingungen festgestellt werden. Die Porenstruktur war hier so beschaffen, dass darin befindliches Wasser leicht entweichen konnte und somit eine Ausheiztemperatur von 50°C ausreichte.

Die untersuchten Aktivkohlen wiesen eine unterschiedliche Porengrößenverteilung auf. Die Aktivkohle der Fa. Lurgi hatte eine relativ gleichmäßige Porengrößenverteilung. Dagegen hatte die Aktivkohle der Tri – Halde einen großen Anteil an Mikroporen und nur einen geringen Anteil an Makroporen. Das bedeutet, dass hier die Anzahl der zugänglichen Sorptionsplätze geringer ist. Dies wurde durch den relativ langsamen Anstieg der Sorptionsisothermen bestätigt werden.

## ***6.5 Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau von Nitroaromaten***

Ein Teil der Versuche wurde mit frischer Aktivkohle durchgeführt, die mit einer bekannten Menge an Nitroaromaten beladen wurde. Bei diesen Versuchen konnte kein Abbau der Nitroaromaten festgestellt werden. Vermutlich konnte in der kurzen Versuchsdauer von 6 Tagen kein ausreichendes Bakterienwachstum entstehen. Hier hätte ein vorheriges Animpfen mit Bakterienkulturen Abhilfe schaffen können. Versuche mit belasteter Kohle zeigten bereits nach 3 Tagen eine deutliche Abnahme der Konzentration der beobachteten Nitroverbindungen. Es wurden zwischen 33 % und 66 % der untersuchten Verbindungen abgebaut.

Die Zugabe einer Kohlenstoff- und einer Stickstoff-Quelle zur Pufferlösung verursachte einen etwas vermehrten Abbau der Nitroverbindungen. Neben dem Abbau der Nitroverbindungen konnte auch eine zum Teil deutliche Zunahme der Konzentration der Aminoverbindungen beobachtet werden.

Eine Optimierung der Versuche mit definiert beladener Aktivkohle ist notwendig, um festzustellen, welche Verbindungen abgebaut werden und welche beim mikrobiellen Abbau entstehen. Hier sind auch Versuche mit radioaktiv markierten Nitroverbindungen denkbar, um den Abbauweg besser verfolgen zu können.

## **7 Zusammenfassung**

Der Einsatz von Aktivkohle zur Abwasserreinigung und Wasseraufbereitung ist seit langem weit verbreitet. Der Grund dafür liegt in ihrem guten Sorptionsvermögen für organische Stoffe.

Auf dem Gelände der ehemaligen Sprengstoffproduktionsanlage in Stadtallendorf kommt es durch die Abraumhalde, welche hauptsächlich Klärschlamm der TNT – Produktion enthält, zu einer Kontamination des dortigen Sickerwassers. Seit Mitte der 80er Jahre wird dieses Sickerwasser über Drainageschächte über zwei Aktivkohlefilter geleitet. Bei Routineuntersuchungen zur Überprüfung der Standzeit des Filters wurde ein schneller Durchbruch der aromatischen Amine festgestellt, während die Sorptionskapazität für die Nitroaromaten um ein Vielfaches überschritten wurde, ohne dass es zu einer merklichen Konzentrationserhöhung im Filtrat kam.

Kontaminierte Aktivkohle der Filteranlage wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln extrahiert. In den Extrakten konnten mithilfe von HPLC/DAD und GC/MS vierzehn Amino– und Nitroverbindungen identifiziert werden.

Ausgehend von den gefundenen Verbindungen wurden Sorptionsuntersuchungen mit 4NT, 2,6DNT, 2,6DAT und 2,4DNBS durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Nitrotoluole besser sorbiert werden als das Aminotoluol und die Nitrobenzoesäure. Besonders die Sorptionskapazität für die Nitrobenzoesäure war gegenüber den anderen Verbindungen gering.

Ferner wurde gezeigt, dass Aktivkohle mit kleinerer Korngröße eine höhere Sorptionskapazität aufweist. Dies war besonders deutlich für die Sorption von 4NT zu bemerken, weniger für die Sorption von 2,6DNT.

Es wurden Gas – Sorptionsuntersuchungen mit den vorhandenen Aktivkohlen durchgeführt und die spezifische Oberfläche und die Porengrößenverteilung bestimmt. Die Aktivkohle der Tri – Halde wies einen großen Anteil an Mikroporen und nur einen geringen Anteil an Makroporen auf. Demzufolge ist die Zugänglichkeit zu den Sorptionsplätzen erschwert und diese können nicht voll ausgenutzt werden.

Versuche im Labormaßstab zum mikrobiellen Abbau der Nitroverbindungen konnten zeigen, dass dabei eine deutliche Zunahme der Konzentration der Aminoverbindungen erfolgte.

Der schnelle Durchbruch der aromatischen Aminoverbindungen ist somit eine Folge der geringeren Sorption der Verbindungen an der Aktivkohle und gleichzeitig des mikrobiellen Abbaus der Nitroverbindungen. Dabei haben vermutlich die Amine, die durch mikrobiellen Abbau entstehen einen größeren Anteil am schnellen Durchbruch.

Der Einsatz von graphitiertem Kohlenstoff als stationäre Phase in der HPLC brachte keine effizientere Trennung. Graphitierter Kohlenstoff ist lediglich als Erweiterung der Chromatographie zu betrachten, da mit ihm eine hervorragende Trennung einiger Konstitutionsisomere möglich war, die mit bisherigen Festphasen nicht getrennt werden konnten.

## 8 Literaturverzeichnis

- 1 H. Brauer (Hrsg.)  
Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik, Band 3  
Springer Verlag, 1996
- 2 W.Heschel, D.Müller  
Kohlenstoffadsorbentien – Stand und Entwicklungsrichtungen  
*Freiberg. Forschungsh. A.* **845**.1998, S. 19-42
- 3 H.-J. Wolff  
Die Allendorfer Sprengstoffwerke DAG und WASAG, Magistrat der Stadt  
Stadtallendorf 1989
- 4 P. De Beule  
Les Substitues Nitre obtenus par Nitration Directe du Toluene dans la Preparation du  
TNT  
*Bull. Soc. Chim. Belg.* **43**.1933, S.27
- 5 H.R. Christen, F. Vögtle  
Organische Chemie, Bd. I  
Salle+Sauerländer, Frankfurt/Main, 1992
- 6 J.C. Spain  
Biodegradation of Nitroaromatic Compounds  
Plenum, New York, 1995
- 7 J.C.G. Ottow, W. Bidlingmaier (Hrsg.)  
Umweltbiotechnologie  
Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1997

- 8 T. Spiess, F. Desiere, P. Fischer, J.C. Spain, H.-J. Knackmuss, H. Lenke  
A New 4-Nitrotoluene Degradation Pathway in a Mycobacterium Strain  
*Appl. Environ. Microbiol.* **64**.1998, S. 446-452
  
- 9 Z. He, J.C. Spain  
Studies of the Catabolic Pathway of Degradation of Nitrobenzene by *Pseudomonas pseudoalcaligenes* JS45: Removal of the Amino Group from 2-Aminomuconic-Semialdehyde  
*Appl. Environ. Microbiol.* **63**.1997, S. 4839-4843
  
- 10 P.D. Fiorella, J.C. Spain  
Transformation of 2,4,6-Trinitrotoluene by *Pseudomonas pseudoalcaligenes* JS52  
*Appl. Environ. Microbiol.* **63**.1997, S. 2007-2015
  
- 11 W. Neumeier, R. Haas, E. von Löw  
Mikrobieller Abbau von Nitroaromaten aus einer ehemaligen Sprengstoffproduktion  
Teil 1: Abbau von 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT)  
*Forum Städte – Hygiene* **40**.1989, S. 32-37
  
- 12 E. von Löw, L. Kaminski, W. Neumeier, R. Haas, K. Steinbach  
Mikrobieller Abbau von Nitroaromaten aus einer ehemaligen Sprengstoffproduktion  
Teil 2: Migration und mikrobielle Metabolisierung von 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) im Grundwasser  
*Forum Städte – Hygiene* **40**.1989, S. 347-349
  
- 13 J. Preuß, R. Haas  
Die Standorte der Pulver-, Sprengstoff-, Kampf- und Nebelstofferzeugung im ehemaligen deutschen Reich  
*Geogr. Rundschau* **39**.1987, S. 578-584
  
- 14 W.D. Won, L.H. DiSalvo, J. NG  
Toxicity and Mutagenicity of 2,4,6-Trinitrotoluene and its Microbial Metabolites  
*Appl. Environ. Microbiol.* **31**.1976, S. 576-580

- 15 G. Koss, A. Lommel, I. Ollroge, I. Tesseraux, R. Haas, A.D. Kappos  
Zur Toxikologie der Nitrotoluole und weiterer Nitroaromaten aus rüstungsbedingten  
Altlasten  
a) in: *Expertengespräch Rüstungaltlasten*, Hannover, 1989, S.139-172  
b) *Bundesgesundheitsblatt* **32**.1989, S. 32-37
- 16 W. Forth, D. Henschler, M. Rummel, K. Starke (Hrsg.)  
Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie  
Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1996
- 17 P.G. Vogt, J.J. Gerialis  
Amines, Aromatic + Nitro Compounds, Aromatic  
in:  
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.A2+A17, S.37-56
- 18 C. Gandini, C. Caccialanza, M. Kitsos, G. Massolini, E. de Lorenzi  
Determination of 5-aminosalicylic acid and related compounds in raw materials and  
Pharmaceutical dosage forms by HPLC  
*J. Chromatogr.* **540**.1991, S.416-421
- 19 K.H. Domsch  
Pestizide im Boden  
VCH, Weinheim, 1992
- 20 P. Vitali, E. Venturini, C. Bonora, R. Calori, R. Raffaelli  
Determination of Triazines and Dinitroanilines in Waters by HPLC after SPE  
*J. Chromatogr. A* **660**.1994, S.219-222
- 21 S. Brömer  
Polarographische und gaschromatographische Bestimmung von Nitroaromaten in  
Bodenproben: Neue Verfahren für die Vor – Ort – Analytik  
Dissertation, Marburg, 1998

- 22 K. Blau, J.M. Halket (Hrsg.)  
Handbook of Derivatives for Chromatography  
Wiley, Chichester, 1993
- 23 M. Leß  
Bestimmung aromatischer Amine in Wasser durch Festphasenextraktion und  
nachfolgende Derivatisierung durch Iodierung  
Diplomarbeit, Marburg, 1997
- 24 K. Spiegel, T. Welsch  
Monitoring Degradation Processes of Explosives by HPLC Analysis with UV – and  
Amperometric Detection  
*Fres. J. Anal. Chem.* **357**.1997, S. 333-337
- 25 P. Carbonelle, S. Bourkott, D. Lison, J.-P. Buchet  
Determination of Toluenediamines in Urine of Workers Occupationally Exposed to  
Isocyanates by High-performance Liquid Chromatography  
*Analyst* **121**.1996, S. 663-669
- 26 V. Conciliani, G. Chiavari, P. Vitali  
Electrochemical Detection in High – performance Liquid Chromatographic Analysis  
of Aromatic Amines  
*J. Chromatogr.* **258**.1983, S. 244-251
- 27 R.B. Geerdink  
Determination of Aniline Derivatives by High – performance Liquid Chromatography  
with Fluorescence Detection  
*J. Chromatogr.* **445**.1988, S. 273-281
- 28 T.C. Schmidt, M. Petersmann, L. Kaminski, E. von Löw, G. Stork  
Analysis of Aminobenzoic Acids in Waste Water from a Former Ammunition Plant  
with HPLC and combined Diode Array and Fluorescence Detection  
*Fres. J. Anal. Chem.* **357**.1997, S.121-126



- 29 J. Kriz, E. Adamcova, J.H. Knox, J. Hora  
Characterization of Adsorbents by High-Performance Liquid Chromatography using Aromatic Hydrocarbons. Porous Graphite and its Comparison with Silica Gel, Alumina, Octadecylsilica and Phenylsilica  
*J. Chromatogr. A* **663**.1994, S. 151-161
- 30 Q.H. Wan, P.N. Shaw, M. C. Davies, D.A. Barrett  
Chromatographic Behaviour of Positional Isomers on Porous Graphitic Carbon  
*J. Chromatogr. A* **697**.1995, S. 219-227
- 31 M.-C. Hennion, V. Coquart, S. Guenu, C. Sella  
Retention Behaviour of Polar Compounds Using Porous Graphitic Carbon with Water-Rich Mobile Phases  
*J. Chromatogr. A* **712**.1995, S. 287-301
- 32 L. Le Campion, M.T. Adeline, J.Ouazzani  
Separation of NTO Related 1,2,4-Triazole-3-One Derivatives by a High Performance Liquid Chromatography and Capillary Electrophoresis.  
*Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **22**.1997, S. 233-237
- 33 J.W. Neely, E.G. Isacoff  
Carbonaceous Adsorbents for the Treatment of Ground and Surface Waters  
Marcel Dekker, Inc., New York, 1982
- 34 R. Kümmel, E. Worch  
Adsorption aus wäßrigen Lösungen  
VEB Dt. Verl. für Grundstoffind., Leipzig, 1990
- 35 W. Ostwald, R. de Izaguirre  
Über eine allgemeinere Theorie der Adsorption von Lösungen  
*Kolloid-Z.* **30**.1922, S. 279-306

- 36 S. Brunauer  
The Adsorption of Gases and Vapours  
Oxford Univ. Press, London, 1944, S.150
- 37 C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith  
Studies in Adsorption. Part XI.  
*J. Chem. Soc.* **3**.1960, S. 3973-3993
- 38 P.W. Atkins  
Physikalische Chemie  
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996
- 39 I. Langmuir  
Adsorption of Gases on Glass, Mica and Platinum  
*J. Am. Chem. Soc.* **40**.1918, S. 1361-1403
- 40 S. Brunauer, L.E. Copeland, D.L. Kantro  
The Langmuir - and BET – Theories in the Solid – Gas Interface. Aus:  
E.A. Flood  
The Solid – Gas Interface, New York, 1967
- 41 S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller,  
Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.  
*J. Am. Chem. Soc.* **60**.1938, S. 309-319
- 42 H. Freundlich  
Über die Adsorption in Lösungen  
*Z. Physik. Chem.* **57**.1907, S. 385-470
- 43 G.L. Perdomo, E. Castellanos, E. Jesus, G.R. Fajardo  
Replacement of Activated Carbon by Zeolite for the Manufacture of White Sugar  
*Cent. Azucar* **24**(1).1997, S.19-25

- 44 M. Ahmedua, M.M. Johns, S.J. Clarke, W.E. Marshall, R.M. Rao  
Potential of Agricultural Byproduct – Based Activated Carbons for Use in Raw Sugar Decolorization  
*J. Sci. Food Agric.* **75**(1).1997, S.117-124
- 45 M.H. Stenzel, W.J. Merz  
Use of Carbon Adsorption Processes in Groundwater Treatment  
*Environ. Prog.* **8**(4).1989, S.257-264
- 46 M.M. Swamy, I.D. Mall, B. Prasad , I.M. Mishra  
Removal of Phenol by Adsorption on Coal Fly Ash and Activated Carbon  
*Pollut. Res.* **16**(3).1997, S.170-175
- 47 S.G.J. Heijman, R. Hopman  
Activated Carbon Filtration in Drinking Water Production: Model Prediction and New Concepts  
*Colloids Surf. A* **151**.1999, S.303-310
- 48 G. Van Stone, D.R. Brooks, J.S. Neulight  
Drinking Water Filtration using Granular Activated Carbon  
*Adv. Filtr. Sep. Technol.* **13A**.1999, S.411-422
- 49 M. Fachinger  
Cleaning of Waste Air and Solvent Recovery  
*Umwelt – Technol. Aktuell* **10**(1).1999, S.72-73
- 50 A. Smolka, K.-G. Schmidt  
Gas/Particle Partitioning before and after Flue Gas Purification by an Activated – Carbon- Filter  
*Chemosphere* **35**(5-7).1997, S.1075-1082
- 51 T. Watanabe, T. Tanaka, M. Yamazaki  
Dioxin Removal System using Activated Carbon in Circulation  
*Fundam. Adsorpt. [Conf.]* 6<sup>th</sup>.1998, S.999-1004

- 52 A.R. Khan, R. Ataullah, A. Al-Haddad  
Equilibrium Adsorption Studies of Some Aromatic Pollutants from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon at Different Temperatures  
*J. Colloid Interface Sci.* **194**.1997, S. 154-165
- 53 R. Leyva-Ramos, J.H. Soto Zuniga, J. Mendoza Barron, R.M. Guerrero Coronado  
Adsorption of Phenol from Aqueous Solution on to Activated Carbon. Effect of Solvent, Temperature and Particle Size  
*Adsorpt. Sci. Technol.* **17**(7). 1999, S.533-543
- 54 D.R.U. Knappe, Y. Matsui, V.L. Snoeyink, P. Roche, M.J. Prados, M.-M. Bourbigot  
Predicting the Capacity of Powdered Activated Carbon for Trace Organic Compounds in Natural Waters  
*Environ. Sci. Technol.* **32**.1998, S. 1694-1698
- 55 M.M. Lynam, J.E. Kilduff, W.J. Weber Jr.  
Adsorption of p-Nitrophenol from Dilute Aqueous Solution  
*J. Chem. Educ.* **72**(1).1995, S.80-84
- 56 A.R. Khan, T.A. Al-Bahri, A. Al-Haddad  
Adsorption of Phenol Based Organic Pollutants on Activated Carbon from Multi-Component Dilute Aqueous Solutions  
*Water Res.* **31**(8).1997, S.2102-2112
- 57 J.-H. Yun, D.-K. Choi, S.-H. Kim  
Equilibria and Dynamics for Mixed Vapors of BTX in an Activated Carbon Bed  
*Am. Inst. Chem. Eng. J.* **45**(4).1999, S.751-759
- 58 C.J. Radke, J.M. Prausnitz  
Thermodynamics of Multi – Solute Adsorption from Dilute Liquid Solutions  
*Am. Inst. Chem. Eng. J.* **18**(4).1972, S.761-768

- 59 J.E. Drewes, M. Jekel  
Untersuchungen zur konkurrierenden Adsorption von DOC und AOX in  
Kommunalabwässern  
*Vom Wasser* **89**.1997, S.97-114
- 60 S.G.J. Heijman, R. Hopman  
Activated Carbon Filtration in Drinking Water Production: New Developments and  
Concepts  
*Stud. Surf. Sci. Catal.* **120**.1999, S.723-743
- 61 S. Onodera, A. Nagatsuka, T. Rokuhara, T. Asakura, N. Hirayama, S. Suzuki  
Re-evaluation of Solid-Phase Adsorption and Desorption Techniques for Isolation of  
Trace Organic Pollutants from Chlorinated Water  
*J. Chromatogr.* **642**.1993, S. 185-194
- 62 I. Ivancev-Tumbas, B. Dalmacija, Z. Tamas, E. Karlovic  
The Effect of Drinking Water Treatment Processes on the Rate of Chloroform  
Formation in the Reactions of Natural Organic Matter with Hypochlorite  
*Water Res.* **33**(18).1999, S.3715-3722
- 63 S.H. Lin, C.M. Lin  
Adsorption Characteristics of Humic Acids by Granular Activated Carbon  
*Adsorpt. Sci. Technol.* **15**(7).1997, S.507-516
- 64 S.J. Randtke, L. Snoeyink  
Evaluating GAC Adsorptive Capacity  
*J. Am. Water Works Assoc.* **75**(8).1983, S. 406-413
- 65 A. Karimi-Jashni, R.M. Narbaitz  
Impact of pH on the Adsorption and Desorption Kinetics of 2-Nitrophenol on  
Activated Carbons  
*Water Res.* **31**(12).1997, S. 3039-3044

- 66 Th.F. Speth, R.J. Miltner  
Technical Note: Adsorption Capacity of GAC for Synthetic Organics  
*J. Am. Water Works Assoc.* **90**(4).1998, S. 171-174
- 67 K.A. Halhouli, N.A. Darwish, Y.Y. Al-Jahmany  
Effects of Temperature and Inorganic Salts on the Adsorption of Phenol from  
Multicomponent Systems onto a Decolorizing Carbon  
*Sep. Sci. Technol.* **32**(18).1997, S. 3027-3036
- 68 Th.F. Speth, R.J. Miltner  
Technical Note: Adsorption Capacity of GAC for Synthetic Organics  
*J. Am. Water Works Assoc.* 1990, S. 72-75
- 69 R. Pelekani, V.L. Snoeyink  
Competitive Adsorption in Natural Water: Role of Activated Carbon Pore Size  
*Water Res.* **33**(5).1999, S. 1209-1219
- 70 R.G. Peel, A. Benedek  
Attainment of Equilibrium in Activated Carbon Isotherm Studies  
*Environ. Sci. Technol.* **40**(1).1980, S. 66-71
- 71 C.-C. Leng, N.G. Pinto  
Effects of Surface Properties of Activated Carbons on Adsorption Behavior of Selected  
Aromatics  
*Carbon* **35**(9).1997, S.1375-1385
- 72 K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Roquerol, T.  
Siemieniowska  
Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems - with Special Reference to the  
Determination of Surface Area and Porosity.  
*Pure Appl. Chem.* **57**.1985, S. 603-619

- 73 S.J. Gregg, K.S.W. Sing  
Adsorption, Surface Area and Porosity  
Academic Press, London, 1982
- 74 M. Kruk, M. Jaroniec, K.P. Gadkaree  
Nitrogen Adsorption Studies of Novel Synthetic Active Carbons.  
*J. Coll. Interf. Sci.* **192**.1997, S. 250-256
- 75 A. Gil  
Analysis of the Micropore Structure of Various Microporous Materials from Nitrogen Adsorption at 77K.  
*Adsorption* **4**.1998, S. 197-206
- 76 Z. Hu, M.P. Srinivasan  
Preparation of High-surface-area Activated Carbons from Coconut Shell.  
*Microp. Mesop. Mat.* **27**.1999, S. 11-18
- 77 E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda  
The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances.  
I. Computations from Nitrogen Isotherms  
*J. Am. Chem. Soc.* **73**.1951, S.373-380
- 78 D. Dollimore, G.R. Heal  
An improved Method for the Calculation of Pore-size Distribution from Adsorption Data  
*J. appl. Chem.* **14**.1964, S. 109-114
- 79 B.C. Lippens, J.H. de Boer  
Pore Systems in Catalysts. V. The t – method  
*J. Catalysis* **4**.1965, S. 319-323
- 80 Z. Li, M. Kruk, M. Jaroniec, S.-K. Ryu  
Characterization of Structural and Surface Properties of Activated Carbon Fibers.  
*J. Coll. Interf. Sci.* **204**.1998, S. 151-156

81 T.C. Schmidt

Aromatische Amine in Wasser – Neue Verfahren zur Anreicherung, Derivatisierung,  
Trennung und Bestimmung  
Dissertation, Marburg 1997

82 H. Kelz

Festphasenmikroextraktion aromatischer Amine  
Dissertation, Marburg, 1999

83 J.A. Dean (Hrsg.)

Lange's handbook of chemistry  
McGraw-Hill, New York, 12.Aufl., 1979

84 S.K.S. Gupta, U. Arvind

Equilibria and kinetics of reactions between carboxylic acids and the carbinol base of  
Crystal Violet in apolar aprotic solvents: relative strengths of m- and o-substituted  
benzoic acids in toluene  
*J. Phys. Org. Chem.* **10**(6).1997, S. 466-472

85 D.G. Kinniburgh

General Purpose Adsorption Isotherms  
*Environ. Sci. Technol.* **20**.1986, S. 895-904

86 H. Lineweaver, D. Burk, W.E. Deming

The Dissociation Constant of Nitrogen – Nitrogenase in *Azotobacter*.  
*J. Am. Chem. Soc.* **56**.1934, S. 225-230

87 Landolt – Börnstein

Zahlenwerte und Funktionen II. Band, 2.Teil: Gleichgewichte außer  
Schmelzgleichgewichte Bandteil b, Lösungsgleichgewichte I  
1962, 6. Aufl., S. 3-385



88 R. Haas

Konzepte zur Untersuchung von Rüstungsaltslasten

Dissertation, Marburg, 1992

89 A.W. Adamson

Physical Chemistry of Surfaces

Wiley, New York, 1992

90 D. Bruns-Nagel, J. Breitung, K. Steinbach, D. Gemsa, K.-H. Blotevogel, E.von Löw

Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau sprengstoffspezifischer Nitroaromaten in  
aeroben Bodenperkolationsanlagen

*GWF, Gas – Wasserfach: Wasser/Abwasser* **137**(4).1996, S.192-198

## 9 Anhang

### 9.6 *Chemikalien*

#### 9.6.1 Referenzsubstanzen

In Tab. 9.6-1 sind die im Laufe der Arbeit verwendeten Aminonitroaromaten mit ihren Bezugsquellen und Gefahrensymbolen aufgeführt. Bei im Arbeitskreis synthetisierten Referenzsubstanzen oder solchen mit unklarer Herkunft wurden die Gefahrensymbole von ähnlichen Verbindungen übernommen. Da für viele der Verbindungen mehrere Benennungsmöglichkeiten bestehen oder zum Teil Trivialnamen verwendet wurden, sind zur eindeutigen Kennzeichnung die CAS-Nummern angegeben.

**Tab. 9.6-1: Referenzsubstanzen – CAS-Nr., Bezugsquellen und Gefahren**

Substanz	Abkürzung	CAS-Nr.	Bezugsquelle	Gefahrensymbol
2-Aminotoluol	2AT	95-53-4	Merck	T
4-Aminotoluol	4AT	106-49-0	Fluka	T
2,4-Diaminotoluol	2,4DAT	95-80-7	Aldrich	T
2,6-Diaminotoluol	2,6DAT	823-40-5	Janssen	Xn
2-Amino-6-nitrotoluol	2A6NT	603-83-8	Janssen	T
2-Amino-5-nitrotoluol	2A5NT	99-52-5	Riedel-de-Haën	T
2-Amino-4-nitrotoluol	2A4NT	99-55-8	Janssen	T
4-Amino-2-nitrotoluol	4A2NT	119-32-4	Janssen	T; N
2,6-Diamino-4-nitrotoluol	2,6DA4NT	59229-75-3	Synth.	T
2,4-Diamino-6-nitrotoluol	2,4DA6NT	6629-29-4	Promochem	T
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	4A2,6DNT	19406-51-0	Promochem	T
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	2A4,6DNT	35572-78-2	Promochem	T
2-Nitrotoluol	2NT	88-72-2	Bayer	T
4-Nitrotoluol	4NT	99-99-0	Merck	T
2,4-Dinitrotoluol	2,4DNT	121-14-2	Merck	T

2,6-Dinitrotoluol	2,6DNT	606-20-2	Aldrich	T
-------------------	--------	----------	---------	---

Tab. 9.1-1, Fortsetzung

Substanz	Abkürzung	CAS-Nr.	Bezugsquelle	Gefahrensymbol
3,4-Dinitrotoluol	3,4DNT	610-39-9	Aldrich	T
2,4,6-Trinitrotoluol	2,4,6TNT	118-96-7	Synth.	T; E
2-Aminobenzoessäure	2ABS	118-92-3	Merck	Xi
3-Aminobenzoessäure	3ABS	99-05-8	Merck	Xn
4-Aminobenzoessäure	4ABS	150-13-0	Merck	Xn
3,5-Diaminobenzoessäure	3,5DABS	535-87-5	Merck	Xi
2,5-Diaminobenzoessäure	2,5DABS	610-74-2	Merck	Xi
5-Amino-2-nitrobenzoessäure	5A2NBS	13280-60-9	Merck	Xi
2-Nitrobenzoessäure	2NBS	552-16-9	Merck	Xn
3-Nitrobenzoessäure	3NBS	121-92-6	Merck	Xn
4-Nitrobenzoessäure	4NBS	62-23-7	Merck	Xn
2,4-Dinitrobenzoessäure	2,4DNBS	610-30-0	Sigma	Xi

### 9.6.2 Andere Chemikalien

Kaliumchlorid, zur Analyse, Haus

Kaliumhydroxid, zur Analyse, Merck

D(+)-Glucose, Merck

Chlorwasserstoffsäure 36 – 38 %, zur Analyse, Baker

Huminsäure, Na-Salz, Aldrich

HPLC: Methanol, Lichrosolv für die Chromatographie, Merck

Acetonitril, Baker Analyzed für die HPLC, Baker

Bidestilliertes Wasser (Hausanlage)

Kaliumdihydrogenphosphat, zur Analyse, Merck

Dinatriumhydrogenphosphat, Haus

Phosphorsäure 95 – 97 % zur Analyse, Merck

Derivatisierung: Iodwasserstoffsäure 55%, Aldrich, A.C.S.-Reagenz, unstabilisiert  
Natriumnitrit  
Natriumsulfit zur Analyse, Merck  
Amidosulfonsäure  
Natriumhydroxid zur Analyse, Merck  
n-Hexan für die HPLC, Riedel-de-Haën

## **9.7 Geräte**

### **9.7.1 HPLC-Anlagen**

Merck-Hitachi-Anlage bestehend aus:

L-6200 Intelligent Pump (Niederdruckgradient)  
T-6300 Säulenofen  
L-4250 UV-VIS-Detektor  
D-2500 Chromato-Integrator  
Rheodyne-Injektionsventil 7125 mit 20 µL – Injektionsschleife  
GynkoteK Degasser Degasys DG-1300

Injektionsspritze: Hamilton – Bonaduz, 100 µL

GynkoteK-Anlage (Standort Umwelthygiene) bestehend aus:

M-480 Pumpe  
GT-103 Entgaser  
GINA 50 Autosampler  
STH 585 Säulenofen  
UVD 340-S Diodenarray-Detektor  
Gynkosoftware Vers. 5.50 Software zur Steuerung, Datenaufnahme und Auswertung

GynkoteK-Anlage (Standort Fachbereich Chemie) bestehend aus:

Model 480 Pumpe  
ERC-3315 Entgaser

GINA 50 Autosampler

UVD 160 S Zwei-Wellenlängen-Detektor

Gynkosoftware Vers. 5.50 Software zur Steuerung, Datenaufnahme und Auswertung

#### HPLC-Säulen:

Merck LiChrospher® 100 RP-18, 250×4 mm, 5 µm

Merck Purospher® RP-18, 250×3 mm, 5 µm

Macherey-Nagel Nucleosil® 120 RP-18, 250×3 mm, 5 µm

jeweils mit Vorsäulen des gleichen Materials

#### 9.7.2 GC - Anlagen

##### GC/ECD:

GC: HP 5890 II + mit Autosampler – Einheit HP 7673

(Hewlett – Packard, Waldbronn)

Detektor: ECD (<sup>63</sup>Ni), Temperatur: 300°C, Make-Up-Gas-Fluß:  
etwa 20 mL/min

Injektor: Temperatur: 250°C, Split – Injektion (Split – Verhältnis etwa 1:120)

Trägergas: Stickstoff 5.0, nachgereinigt über eine Megasorb – Einheit von Messer –  
Griesheim (Frankfurt)  
Säulenvordruck 100 kPa

Säule: J&W DB5 [(5% - phenyl) – methylpolysiloxan], 30 m, 0,25 mm ID,  
0,25mm d<sub>f</sub>

Steuerung: Gynkosoftware Vers. 5.50 (Gynkotek Germering)

##### GC/MS:

GC: Varian 3800

Autosampler: Varian 8200 CX

MS: Saturn 2000 (Varian)

Ionisation EI (70 eV), Trap 150°C, Manifold 55°C, Transferline 280°C

Säule: J&W DB35-MS

Trägergas: Helium 5.0

Fluß: 0,1 psi für 4 min

mit 14 psi/min auf 23,1 psi, 20 min halten (entspricht 1 mL/min)

mit 1 psi/min auf 33,1 psi, 5 min halten

SPE-Vakuum-Einheit:

Vakuum-Box (Macherey-Nagel)

Peristaltische Pumpe (Serva)

Vakuum-Controller 220 (vacuubrand)

Membranpumpe

Festphasenextraktionsröhrchen:

HR-P – Phasen; Macherey-Nagel

3 mL Kartuschen mit 200 mg Styrol–Divenylbenzol–Kopolymer

### 9.7.3 Sonstige Geräte

Prüfsiebe DIN 4188, Retsch

Trockengebläse TG1, Retsch

pH-Meter

Analysenwaage BP 301 S, Sartorius

### Gas – Sorptionsuntersuchungen

Gerät: Sorptomatic 1990 (FISONS Instruments)

Gase: Stickstoff 4.8 (Haus – Anlage)

Helium 4.6 (Griessheim)

Software: Milestone 2000 for Sorptomatic 1990, Version 1.00

## ***9.8 Experimentelles***

### 9.8.1 Bestimmung des Trockengewichts der Aktivkohle

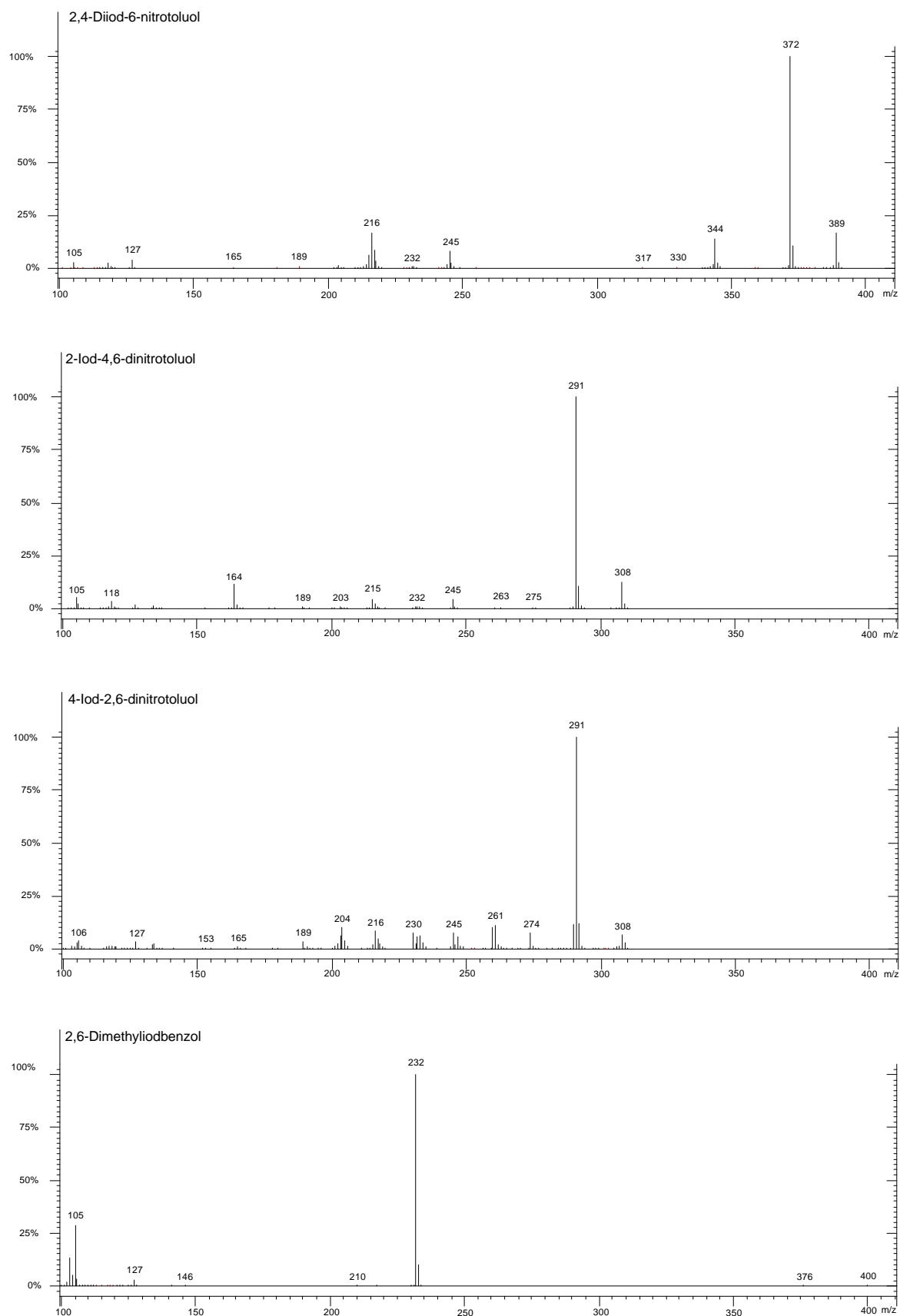
Zur Bestimmung des Trockengewichts der Aktivkohle wurde diese in eine Porzellanschale eingewogen und bei 100°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Anschließend wurde das Trockengewicht bestimmt. Es wurden je drei Versuche parallel durchgeführt und der Mittelwert gebildet.

**Tab. 9.8-1: Trockengewicht der Aktivkohle**

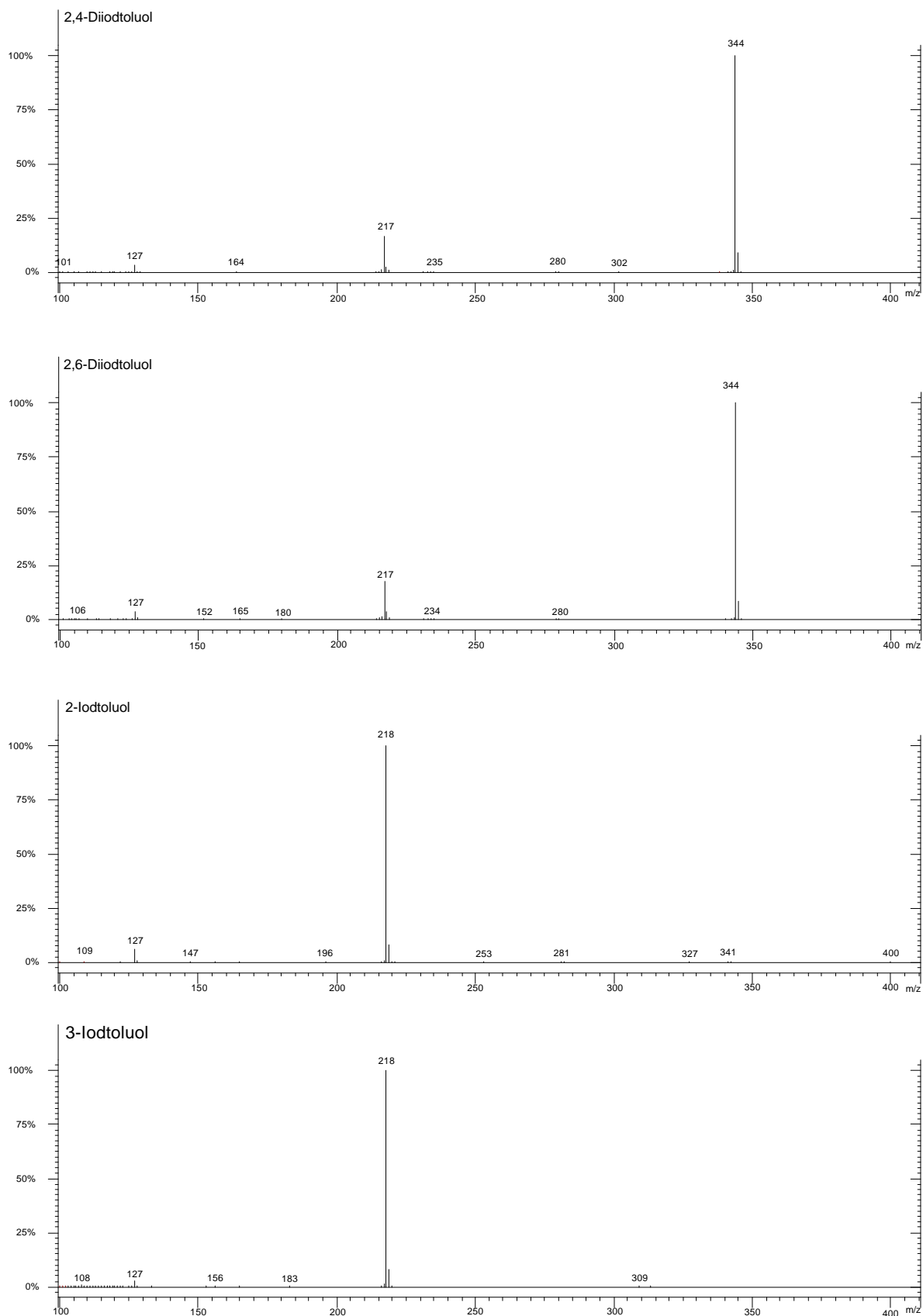
Herkunft der Aktivkohle	Tri - Halde	Firma Lurgi
10 g feuchte Aktivkohle entsprechen einem Trockengewicht von:	5,062 g	5,793 g

### 9.8.2 Massenspektren der iodierten Aminotoluole

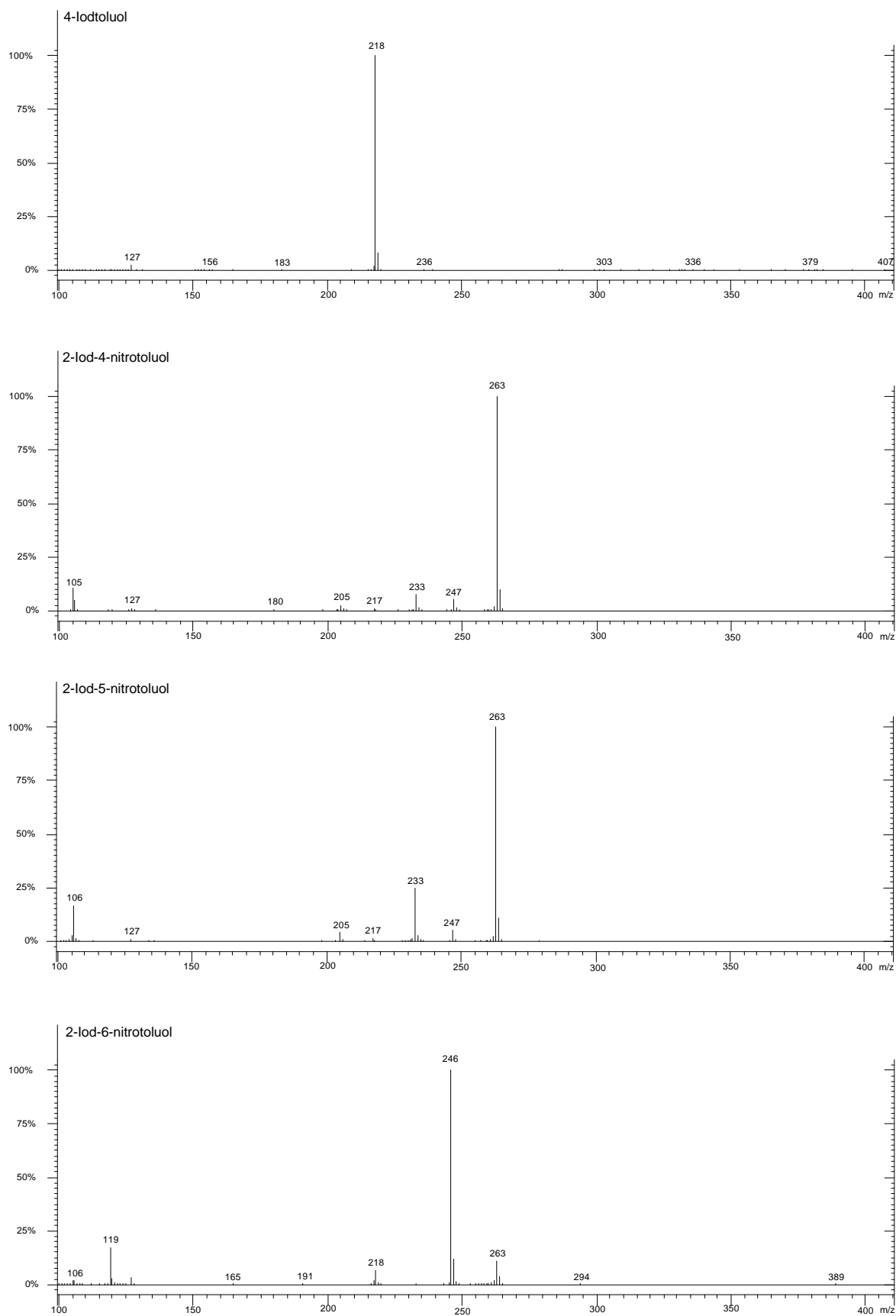


**Abb. 9.8-1: Massenspektren der Iod-Derivate von 2,4DA6NT, 2A4,6DNT, 4A2,6DNT und 2,6DMA**





**Abb. 9.8-2: Massenspektren der Iod – Derivate von 2,4DAT, 2,6DAT, 2AT und 3AT**



**Abb. 9.8-3: Massenspektren der Iod-Derivate von 4AT, 2A4NT, 2A5NT und 2A6NT**